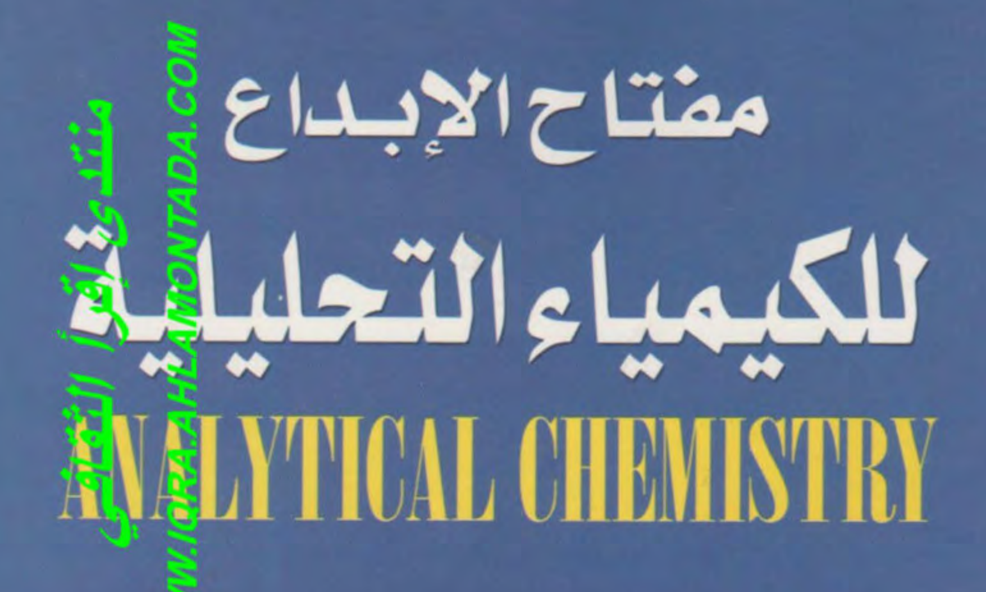
# مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية



# ANALYTICAL CHEMISTRY

عمر جبر حلوه



$CO_2$
$H_2O$

كنوز المعرفة

# مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية

## ANALYTI CAL CHEMISTRY

عمر جبر حلوة

**الطبعة الأولى**

**١٤٢٩ هـ - ٢٠٠٨م**




دار كنوز المعرفة العلمية للنشر والتوزيع

اسم الكتاب: **مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية**

الرقم المتسلسل: ٥٤٣

رقم الإيداع : (٢٠٠٨/٤/١٢١٧)

تأليف: عمر جبر حلوة

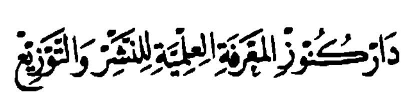
الواصفات: /الكيمياء التحليلية/

تم إعداد بيانات الفهرسة والتصنيف الأولية

من قبل دائرة المكتبة الوطنية






الأردن – عمان - وسط البلد - مجمع الفحيص التجاري

تلفاكس: ٤٦٥٥٨٧٧ ٦ ٠٠٩٦٢ - ص. ب ٧١٢٥٧٧

موبايل: ٥٥٢٥٤٩٤ ٧٩ ٠٠٩٦٢

E-Mail: dar_konoz@yahoo.com

# الإهداء

من عميق قلبي أهدي هذا الكتاب إلى كل قطرة دم تراق في سبيل الله وإلى كل نفس تستشهد في سبيل ربها ونبيها ودينها ووطنها.

إلى الذين باعوا رخيصة في سبيل الله لتبقى كلمة الله هي العليا وكلمة الذين كفروا هي السفلى.

إلى أخواننا في فلسطين والعراق وأفغانستان والشيشان وإلى كل نفس مسلمة تزود بنفسها عن كل ماهو غالي ورخيص، إلى كل مجاهد في سبيل الله في مشارق الأرض ومضاربها.

أهديكم كل حرف في هذا الكتاب لعل الكلمات تعبر ولو بجزء بسيط عن ما عجزت الأجساد على فعله.

أقول لهم أن الله معكم وأن النصر قريب وسيعود للإسلام والمسلمين مجدهم وعزتهم بإذن الله.

أخوكم عمر جبر حلوة





# فهرس المحتويات

المحتوى رقم الصفحة



الوحدة الأولى

The Nature of analytical Chemistry



الوحدة الثانية

الحسابات المستخدمة في الكيمياء التحليلة

Calculations used in analytical chemistry

## الوحدة الثالثة

## الأخطاء في التحليل الكيميائي

## Error in Chemical analysis



## الوحدة الرابعة

## الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية

## Random error in chemical anaysis

## الوحدة الخامسة

## الاتزان الكيميائي

## Chemical Equilbria

## الوحدة السادسة

## تأثير المحاليل الكهرلية على الاتزان الكيميائي

## Effect electrolytes on Chemical equilibria



## الوحدة السابعة

## حل مشاكل الاتزان للأنظمة المعقدة

## Solving equilibrium problem for complex systems

## الوحدة الثامنة

## الطرق التقليدية في التحليل

## Classical methods of anayltes



## الوحدة التاسعة

## طرق المعايرة Titemetric Methods

## المقـــدمــــــة

أعزائي الطلاب بعد طول انتظار وإلحاحكم عزمت النية على إعداد كتاب مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية والذي أسال الله أن يجعـــل فيـــه الفائـــدة والخير والنجاح لي ولكم ان شاء الله.

حاولت بكل ما لدي من قوة أن أبسط القوانين والتحويلات وأن أصل إلى القانون النهائي الذي يأتي في الامتحانات.

وأسئل الله التوفيق لي ولكم

للتواصل مع المؤلف
0795306216

الأستاذ عمر جبر حلوة.

# الوحـــدة الأولـــى
# Chapter One

# طبيعـــة الكيميـــاء التحليلـــة
# The Nature Analytical Chemistry

## الكيمياء التحليلية (Analytical Chemistry):

هي علم قياس يتكون من مجموعة من الأفكار والطرق الفعالة المفيـدة فـي جميع مجالات العلوم والطب.

A measurement science consisting of a set of powerful ideas and methods that are useful in all fields of science and medicine.

وتنقسم الطرق التحليلة إلى نوعين رئيسيين وهما:

### ١. *طرق التحليل النوعي (Qualitative analysis)*

وتقوم هذه الطرق على التعرف وتحديد نوع العناصر والمركبـات فـي العينة.

Identify of the elements and compounds in a sample.

### ٢. *طرق التحليل الكمي (Quantitative analysis)*

وتقوم هذه الطرق على تحديد كمية كل مادة داخل العينة.

Indicates the amount of each substance in a sample.

ونطلق على العينة المراد تحليلها اسم (analyte) وهي مكونات العينة التـي يجب تحديدها.

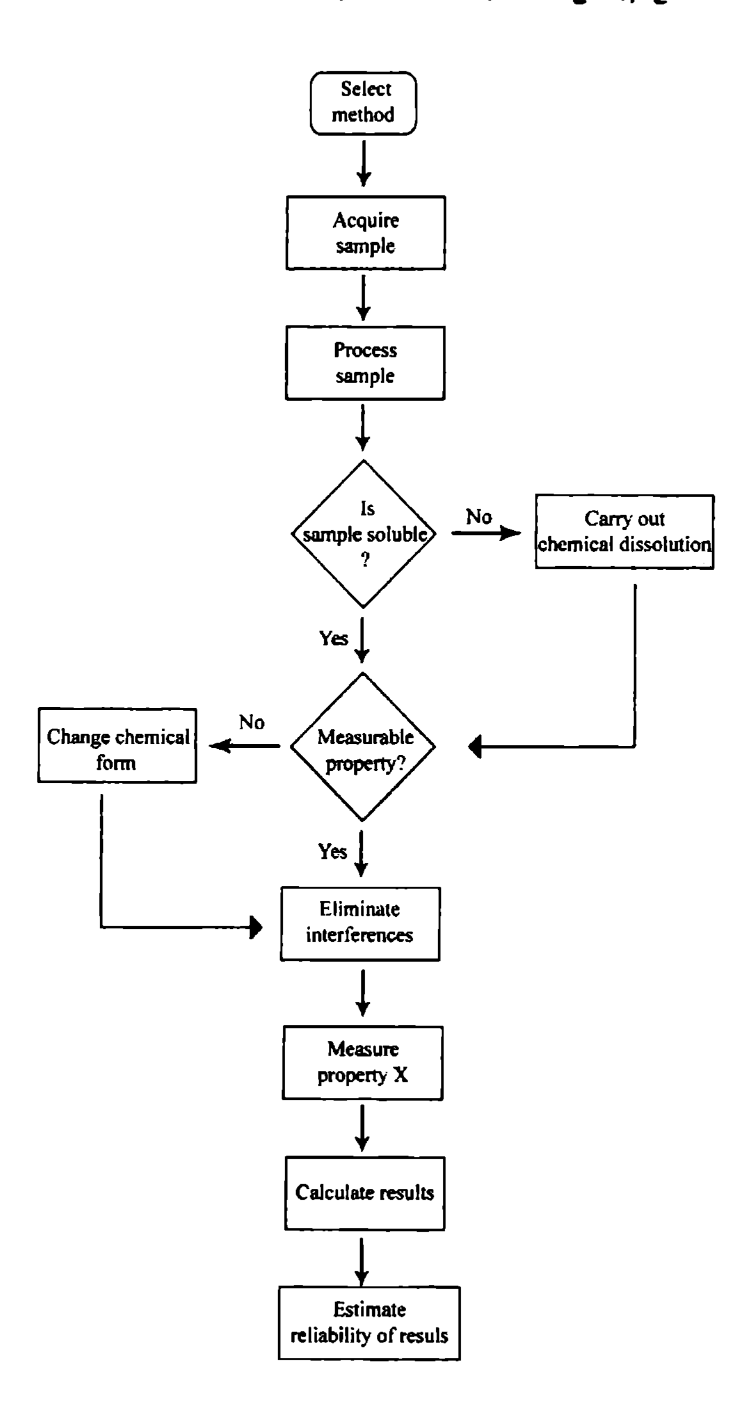
The components of a sample that are to be determined.

❖ وسيكون تركيزنا في هذه المادة على طـــرق التحليـــل الكمـــي، وأبـــرز أنواعها:

١. طرق التحليل الوزني (Gravimetric methods)
٢. الطرق الحجمية (Volumetric methods)
٣. طرق التحليل الكهربائي (Electro analytical methods)
٤. طرق التحليل الطيفية (Spectroscopic methods)

وأيضاً سيكون أكثر ما نركز عليه هي الطريقتين الأولى والثانية.

وتتضمن عملية التحليل النوعي على عدة خطوات متسلسلة لضمان دقة العمل وهي كالتالي:


Select method
Acquire sample
Process sample
Is sample soluble ?
No
Carry out chemical dissolution
Yes
Measurable property?
No
Change chemical form
Yes
Eliminate interferences
Measure property X
Calculate results
Estimate reliability of resuls

سوف أقوم بذكر بعض المصطلحات الهامة على هذا الرسم.

**١. العينات المتكررة (Replicate Samples)**

هي أجزاء من المادة تكون بنفس الحجم تقريباً ويتم إجراء نفس عمليــة التحليل لها في نفس الوقت.

Are portions of a material of approximately the same size that are carried through an analytical procedure at the same time and in the same way.

**٢. المواد الدخيلة (Interference or Interferent)**

هي جزئيات تسبب الخطأ بزيادة أو تقليل كمية المادة المراد قياسها

A species that cause an error in an analysis by enhancing or attenuating the quantity being measured.

**٣. طرق أو تفاعلات محددة (Specific techniques or reactions)**

هي الطرق أو التفاعلات للكشف عن مادة واحدة فقط "من حيث تحديــد نوعها أو كميتها"

Techniques or reactions that work for only one analyte.

**٤. طـــرق أو تفـــاعلات إختياريــــة (Selective techniques or reactions)**

هي الطرق أو التفاعلات للكشف عن عدد محدود من المواد "من حيــث تحديد نوعها أو كميتها"

Techniques or reactions that apply for only a few analytes.

**٥. محتوى العينة (Sample matrix)**

هي كل مكونات العينة التي تحتوي المادة المراد تحليلها

All of the components in the sample containing an analyte.

للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الوحـــدة الثانـــيـــة
# Chapter Two

# الحسابات المستخدمة في الكيمياء التحليلة
# Calculations used in analytical chemistry

سوف نقوم بدراسة الوحدات العالمية للقياس SI system "International System" في هذا المساق وهي

Table 1-1 The Fundamental SI Units

| Physical Quantity | Name of Unit | Abbreviation |
|---|---|---|
| Mass | kilogram | kg |
| Length | meter | m |
| Time | second | s |
| Temperature | kelvin | K |
| Electric current | ampere | A |
| Amount of substance | mole | mol |
| Luminous intensity | candela | cd |

## المول (The mole)

المول = هو عدد أفوجادرو ($6.023 \times 10^{23}$) من أي شيء.

***Example:***

١ مول من البشر = $6.023 \times 10^{23}$ إنسان

١ مول من الدنانير = $6.023 \times 10^{23}$ دينار

١ مول من الذرات = $6.023 \times 10^{23}$ ذرة

طبعاً عدد أفوجادرو عدد هائل جداً لذلك نستخدمه مع الذرات لتبسيط التعامل معها.

١ مول من الذرات = $6.023 \times 10^{23}$ ذرة

١ مول من الذرات = العدد الكتلي (g)

 → Atomic mass

١) عدد المولات = $\frac{\text{عدد الذرات أو الجزيئات}}{\text{عدد أفوجادرو}}$

$$\text{No. of moles} = \frac{\text{No. of atoms or molecules}}{\text{Avogadro's No.}}$$

$$\boxed{n = \frac{No.}{N}} \quad ........... (1)$$

٢) عدد المولات = $\frac{\text{الكتلة}}{\text{العدد الكتلي أو الكتلة الذرية}}$

$$\text{No. of moles} = \frac{\text{mass}}{\text{Atomic mass}}$$

$$\boxed{n = \frac{m}{Mw}} \quad ........ (2)$$

⇐ من الكتلة ⇆ عدد المولات ⇆ عدد الذرات أو الجزيئات

***Example:***

Compute the mass in grams of a sample of carbon containing 68 atoms?

احسب الكتلة (بوحدة الغرام) لعينة كربون تحتوي ٦٨ ذرة كربون؟

***Solution:***

Mw للكربون = ١٢ "من الجدول الدوري"

من عدد الذرات نحسب عدد المولات ومن عدد المولات نحسب الكتلة.

a) $n = \dfrac{no.}{N}$

$$n = \frac{68}{6.023 \times 10^{23}}$$

يعطى بالامتحان في أول صفحة

$n = 1.13 \times 10^{-22}$ mol.

b) $n = \dfrac{m}{Mw}$

$$1.13 \times 10^{-22} = \frac{m}{12}$$

$\Rightarrow m = 1.35 \times 10^{-21}$ g.

***Example:***

Compute the no. of atoms in a 10.0 g sample of aluminum?

احسب عدد الذرات في عينة من الألومنيوم وزنها 10.0 g؟

***Solution:***

الكتلة ← عدد المولات ← عدد الذرات

Mw للألمنيوم = ٢٦,٩٨

a) $n = \frac{m}{Mw}$

$$n = \frac{10.0}{26.98} = 0.371 \text{ mol}$$

b) $n = \frac{no.}{N}$

$$0.371 = \frac{no.}{6.023 \times 10^{23}}$$

$\Rightarrow$ no. = $2.23 \times 10^{23}$ atoms

## The Millimol (mmole) مل مول

1 mol = $10^3$ mmol

كما مرّ معنا سابقاً في مادة كيمياء 101 فإن وحـــدة الــــ (milli) تـــستخدم للتعبير عن (1/1000) من المادة لتسهيل التعامل مـــع الأرقـــام الـــصغيرة للمولات.

***Example:***

How many moles and millimoles of benzoic acid (M=122.1 g/mo) are contained in 2.00 g of the pure acid?

كم عدد مولات و مل مـــولات حمـــض البنزويـــك "Mw=122.1 g/mol" الموجود في (2 g) من هذا الحمض النقي؟

***Solution:***

كلمة نقي (Pure) تدل على أن الوزن المعطى في هذا السؤال (2 g) يتكون من حمض البنزويك فقط.

m = 2 g　　　　　　　　Mw = 122.1 g/mol

$$\Rightarrow n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{2}{122.1} = 0.0164 \text{ mol}$$

ولتحويله إلى mmol

$$0.0164 \text{ mol} \times \frac{10^3 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 16.4 \text{ mmol}$$

| هذه الطريقة مرّت معنا بالتفصيل في كتاب مفتاح الإبداع لكيميـــاء 101 الوحدة الأولى |
|---|

## النسبة المئوية للمركبات

## Percent Composition of Compounds

$$\text{النسبة المئوية للعنصر} = \frac{\text{عدد ذرات العنصر} \times \text{الكتلة المولية له}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times ١٠٠\%$$

***Example:***

$$C_6H_{12}O_6$$

$$\Rightarrow \% C = \frac{6\times 12}{6\times 12 + 12\times 1 + 6\times 16} \times 100\% = 40\%$$

$$\Rightarrow \% H = \frac{12\times 1}{180} \times 100\% = 6.66\%$$

$$\Rightarrow \% O = \frac{6\times 16}{180} \times 100\% = 53.33\%$$

المجموع = ١٠٠%

- إذا لم يكن مجموع النسب المئوية للعناصر المكونـــة للمركـــب تـــساوي ١٠٠%، فهذا يدل على وجود خطأ بالحل.

***Example:***

**Calculate the mass percent of oxygen in glucose ($C_6H_{12}O_6$)**

a) 6.67%   **b) 53.3%**   c) 8.88%   d) 27.1%   e) 40.0%

***Solution:***

$C_6H_{12}O_6$

$\Rightarrow$ mass percent of O

$$= \frac{6 \times \text{atomic mass of O}}{\text{molar mass of } C_6H_{12}O_6} \times 100\%$$

$$= \frac{6 \times 16}{6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16} \times 100\%$$

$= 53.33\%$

*Example:*

**Calculate the mass percent of oxygen in $Na_3PO_4$ (M.m = 164 g/mol)**

a) 38.1 b) 52.6 c) 45.1 **d) 39.0** e) 32.4

*Solution:*

$$\text{mass percent of O} = \frac{4 \times 16}{164} \times 100\%$$

$$= 39\%$$

*Example:*

**Calculate the mass percent of oxygen in nitrobenzene, $C_6H_5NO_2$.**

**(At.wts. C = 12.0, H = 1.00, N = 14.0, O = 16.0)**

**a) 26.0%** b) 32.1% c) 11.4%

d) 4.07% e) 58.5%

*Solution:*

$$\%0 = \frac{2 \times 16}{(6 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 14 + 2 \times 16)} \times 100\%$$

$$= \frac{32}{123} \times 100\% = 26\%$$

- نستطيع إيجاد كتلة أي عنصر بالمركب إذا توفرت لدينا كتلة ذلك المركب والصيغة الكيميائية له.

| كتلة العنصر = النسبة المئوية للعنصر × كتلة المركب |
| --- |

***Example:***

Calculate mass of carbon in 0.176 g of $C_2H_6O_2$?

احسب كتلة الكربون الموجودة في 0.176 g من $C_2H_6O_2$؟

***Solution:***

$$\% C = \frac{2\times 12}{2\times 12 + 6\times 1 + 2\times 16}\times 100\% = 38.7\%$$

$$\Rightarrow m_c = \frac{38.7}{100}\times 0.176 = 0.008 \text{ g}$$

***Example:***

**What mass of chromium (Mr 52.00) is required to prepare 100.0g of $K_2Cr_2O_7$ (Mr 294.0)?**

**a) 35.37** b) 70.70 c) 106.1 d) 53.03 e) 17.68

***Solution:***

Mass percent of Cr in $K_2Cr_2Cl_7$

$$=\frac{2\times 52}{294}\times 100\% = 35.37\%$$

Mass of Cr in 100g of $K_2Cr_2O_7$ $= \frac{35.37}{100}\times 100 = 35.37\,g$

***Example:***

How many grams of $Na^+$ (22.99 g/mol) are contained in 25.0 g of $Na_2SO_4$ (142.0 g/mol)?

كم غرام من $Na^+$ (Mw=22.99 g/mol) موجـود فـي (25.0 g) مـن $Na_2SO_4$ (Mw=142.0 g/mol) ؟

***Solution:***

بما أن السؤال طلب منا حساب وزن عنصر داخل مركـب، فيجـب علينـا حساب نسبة هذه العنصر في المركب.

$$\%Na^+ = \frac{2\times Mw_{Na}}{Mw_{Na_2SO_4}}\times 100\%$$

$$\%Na^+ = \frac{2\times 22.99}{142}\times 100\% = 32.38\%$$

$$\Rightarrow mNa^+ = \%Na^+ \times m_{Na_2SO_4}$$

$$mNa^+ = \frac{32.38}{100}\times 25 = 8.1g$$

المحلول = المذيب + المذاب

(solution) (solvent) (solute)

***Example:***

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} NaCl_{(aq)}$$

↓

محلول يتكون من

NaCl مذاب بالماء

## **التميؤ (Hydration):**

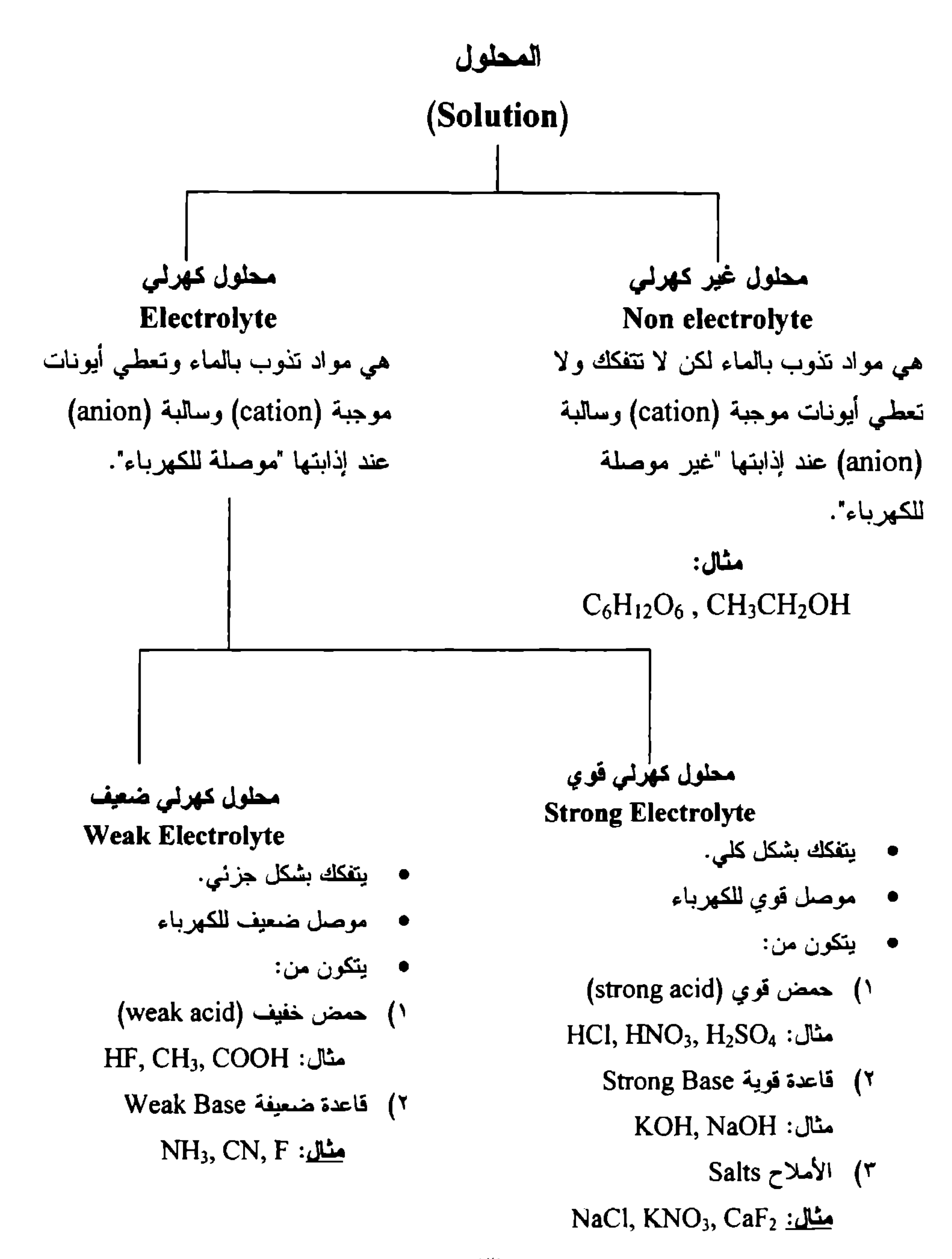
هي عملية الإذابة بواسطة الماء كمذيب (Solvent).

معظم المواد الأيونية تذوب بالماء.

$$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

للتواصل مع المؤلف
0795306216

## طبيعة المحلول المائي: The Nature of Aqueous Solution



## مكونات المحلول

## Composition of Solution

**المولارية (Molarity) (M):**

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (لتر)}} \quad \text{Molarity}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{volume of solution (L)}}$$

$$\boxed{M = \frac{n}{v}}$$

وحدة المولارية = mol/L أو M

وكما نتذكر سابقاً.

$$n = \frac{m}{M_w}$$

⇐ من $\quad m \rightleftarrows n \rightleftarrows M$

***Example:***

Calculate the molarity of a solution prepared by dissolving 11.5 g of solid NaOH in enough water to make 1.5 L of solution?

احسب المولارية لمحلول حضّر بإذابة 11.5 g من مادة NaOH الصلبة في كمية كافية من الماء لعمل محلول حجمه 1.5 L؟

***Solution:***

$m = 11.5\ g \qquad L = 1.5\ L$

من الجدول الدوري ↗ $M_w = 23 + 16 + 1 = 40\ g/mol$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{11.5}{40} = 0.288\ mol$$

$$M = \frac{n}{v} = \frac{0.288}{1.5} = 0.192\ M$$

***Example:***

Calculate the Molarity of a solution prepared by dissolving 1.56 g of gaseous HCl enough water to make 26.8 ml of solution?

احسب المولارية لمحلول حضّر بإذابة 1.56 g من غاز HCl في كمية كافية من الماء لعمل محلول حجمه 26.8 ml؟

***Solution:***

$m = 1.56\ g \qquad v = 26.8\ ml = \frac{26.8}{1000} L = 0.02681\ L$

من الجدول الدوري ↗ $Mw = 1 + 35.45 = 36.45\ g/mol$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{1.56}{36.45} = 0.0428 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{v} = \frac{0.0428}{0.0286} = 1.6 \text{ M}$$

***Example:***

Typical blood serum is about 0.14 M NaCl, what volume of blood contains 1.0 mg NaCl?

***Solution:***

$M = 0.14\ \text{M}$ $\qquad m = 1.0$

$$\text{mg} \times \frac{1}{10^{-3}} \frac{\text{g}}{\text{mg}} = 1 \times 10^{-3}\,\text{g}$$

$Mw = 23 + 35.45 = 58.45$ g/mol

من الجدول الدوري

$$\Rightarrow n = \frac{m}{Mw} = \frac{1 \times 10^{-3}}{58.45} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{v} \Rightarrow 0.14 = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{v}$$

$$\Rightarrow v = 1.2 \times 10^{-4} \text{ L}$$

***Example:***

**A 8.40 g sample of HF (M.m = 20.0 g/mol) is dissolved in water in give $2.0 \times 10^2$ mL of solution. The concentration of the solution is:**

a) 5.9    **b) 2.1**    c) 8.3    d) 3.7    e) 7.4

***Solution:***

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{8.4}{20} = 0.42$$

$$M = \frac{n}{v}$$

Molarity

V = 2.0 × 102 mL

= 0.2 L

$$\Rightarrow M = \frac{0.42}{0.2} = 2.1\ M$$

***Example:***

**The mass of NaCl (M.m = 58.5 g/mol) contained in 350 mL of a 0.250 M solution of sodium chloride is:**

**a) 5.12 g** b) 12.7 c) 6.93 g d) 18.8 e) 9.10 g

***Solutions*:**

$n = M \times v$

v = 350 ml =0.35 L

$\Rightarrow n = 0.25 \times 0.35 = 0.0875$ mol

$\Rightarrow m = n \times Mm$

$= 0.0875 \times 58.5 = 5.12$ g

*Example:*

**A sample of 21.4 g of $CaCl_2$ (M.m = 111.0 g/mol) is dissolved in 450.0 mL of aqueous solution. Calculate the molarity of $CaCl_2$ in solution:**

a) 0.124 b) 0.778 **c) 0.428** d) 2.46 e) 70.4

*Solution:*

$$n_{CaCl_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{21.4}{111} = 0.193\,mol$$

$$V = 450\ ml = 0.45L$$

$$M = \frac{n}{v}$$

$$M = \frac{0.193}{0.45} = 0.428M$$

*Example*

**A sample of iron ore weighing 0.2792 g was dissolved in diluted acid solution and all the Fe(II) was converted to Fe(III) ions. The solution required 23.30 mL of 0.0194 M $K_2Cr_2O_7$ for titration. Calculate the percent by mass of iron (Mr 55.85) in the ore. "المادة الخام"**

The equation for the reaction is

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

a) 19.44% **b) 54.25%** c) 39.95%

d) 26.15% e) 70.61%

***Solution***

V = 23.3 ml = 0.0233 L

$n_{k_2Cr_2O_7} = M \times V$

$n_{k_2Cr_2O_7} = 0.0194 \times 0.0233 = 4.52 \times 10^{-4}$

1 mol of $K_2Cr_2O_7 \rightarrow 6$ mol of $Fe^{+2}$ mol

$4.52 \times 10^{-4}$ mol of $K_2Cr_2O_7 \rightarrow X$ mol of $Fe^{+2}$ mol

Moles of $Fe^{+2} = 6 \times 4.52 \times 10^{-4} = 2.71 \times 10^{-3}$ mol

$$m_{Fe^{+2}} = n \times Mw = 2.71 \times 10^{-3} \times 55.85$$

$$= 0.151 \text{ g}$$

$$\%Fe = \frac{\text{mass of Fe}}{\text{mass of ore}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.151}{0.2792} \times 100\% = 54.25\%$$

*Example*:

**Calculate the mass (g) of $KNO_3$ (molar mass = 101.1 g/mol) which is needed to prepare 250. ml of 2.00 M $KNO_3$ solution.**

a) 202 b) 75.8 c) 303 d) 125 **e) 50.6**

***Solution:***

$V = 250\ ml = 0.25L$

$N = M \times V$

$N = 2 \times 0.25 = 0.5\ mol$

$M = n \times Mw$

$= 0.5 \times 101.1 = 50.55g$

***Example***

How much solid $K_2Cr_2O_7$ must be weighed out to make 1 L of 0.2 M solution?

ما هي كمية المادة الصلبة من $K_2Cr_2O_7$ اللازمة لعمل محلول حجمـه 1 Lوتركيزه 0.2 M؟

***Solution***

$n = M \times V = 0.2 \times 1 = 0.2\ mol$

$\Rightarrow m = n \times Mw = 0.2 \times (294.19) = 58.8\ g$

*Example*

**A 8.40 g sample of HF (M.m = 20.0 g/mol) is dissolved in water in give $2.0\times10^2$ mL of solution. The concentration of the solution is:**

a) 5.9 | **b) 2.1** | c) 8.3 | d) 3.7 | e) 7.4

*Solution:*

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{8.4}{20} = 0.42$$

$$M = \frac{n}{v}$$

Molarity

$V = 2.0 \times 10^2$ mL

= 0.2 L

$$\Rightarrow M = \frac{0.42}{0.2} = 2.1\ M$$

## Concentration of ions — تراكيز الأيونات:

نستطيع حساب تراكيز الأيونات الناتجة من تفكك مادة صلبة من تركيز نفس هذه المادة.

***Example:***

a) $NaCl_{(aq)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$

0.1 M　　0.1 M　　0.1 M

b) $Co(NO_3)_{2(aq)} \rightarrow Co^{+2}_{(aq)} + 2NO_3^{-}$ 1

0.5 M　　0.5 M　　$2 \times 0.5 = 1.0$ M

c) $Fe(ClO_4)_{3(aq)} \rightarrow Fe^{+3}_{(aq)} + 3ClO^{-}_{4(aq)}$

1M　　1M　　$3 \times 1 = 3$ M

❖ **عزيزي الطالب:**

عليك التمييز بين مصطلحين هامين وهما:

**١. التركيز المولاري التحليلي**

**(Analytical Molar Concentration) ($C_A$)**

هو التركيز المولاري (Molarity) للمذاب وذلك من خلال حساب عدد مولاته (n) من كتلته (m) والكتلة المولاية (Mw) وقسمة عدد المولات على الحجم باللتر (V) حسب القانون التالي:

$$M = \frac{n}{V}$$

وهو ما مرّ معنا سابقاً بغض النظر عن ما قد يحصل للمذاب (Solute) من تفكك (Dissociation) أو تجمع (Association) داخل المحلول.

The total number of moles of a solute regardless of its chemical state in 1L of solution.

## ٢. مولارية الإتزان (Equilibrium Molarity) [A]

تمثل التركيز الفعلي (الحقيقي) لمادة معينة عنـــد حـــدوث الإتـــزان داخـــل المحلول.

The molar concentration of a particular species in a solution.

***Example:***

Calculate the analytical and equilibrium molar concentration of the solute species in an aqueous solution that contains 285 mg of trichloroacetic acid, Cl3CCOOH (163.4 g/mol), in 10.0 mL (the acid is 73% ionized in water?

احسب التركيز المولاري التحليل ومولارية الإتزان لمذاب في محلول مـــائي يحتوي على (285 mg) من حمض ($CH_3COOH$) "Mw=163.4 g/mol" في 10.0 ml هذا الحمض يتفكك (يتأين) بنسبة 73% في الماء "

***Solution:***

سوف نرمز للحمض المعطى بالسؤال بالرمز (HA)

١) التركيز المولاري التحليلي (analytical molar con.) ($C_{HA}$)

m = 285 mg = 0.285 g.

Mw = 163.4 g/mol

V = 10 ml = 0.01 L

$$\Rightarrow n = \frac{m}{Mw} = \frac{0.285}{163.4} = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{1.74 \times 10^{-3}}{0.01} = 0.174 \text{ M}$$

٢) مولارية الإتزان (Equilibrium Molarity)

كما نتذكر فإن الحمض الضعيف يتفكك حسب المعادلة التالية:

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

وبما أن ما تفكك من هذا الحمض هو 73% فإن ما تبقى منه هو ( - 100%
(73% = 27%

الحمض

$$\Rightarrow \ [HA] = \frac{27}{100} \times C_{HA}$$

$$[HA] = \frac{27}{100} \times 0.174 = 0.047 \quad M$$

والأيونات الناتجة من التفكك "$A^{-}$, $H^{+}$" فكل منهما يتملك التركيز التالي:

$$[H^{+}] = [A^{-}] = \frac{73}{100} \times 0.174 = 0.127 \quad M$$

***Example:***

Describe the preparation of 2.00 L of 0.108 M $BaCl_2$ from $BaCl_2.2H_2O$ (244.3 g/mol)

صف طريقة تحضير محلول بحجم (2 L) وتركيز (0.108 m) من مركـب $BaCl_2$ والناتج من مركب $BaCl_2.2H_2O$ (Mw=244.3 g/mol)؟

***Solution:***

$$n_{BaCl_2} = M \times v$$

$$n_{BaCl_2} = 0.108 \times 2 = 0.216 \ \ mol$$

$$BaCl_2.2H_2O \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

ومن خلال هذه المعادلة فإن

$$n_{BaCl_2} = n_{BaCl_2.2H_2O} = 0.216 \ \ mol$$

$$\Rightarrow m_{BaCl_2.2H_2O} = n \times Mw$$

$$= 0.216 \times 244.3 = 52.77 g$$

***Example:***

Describe the preparation of 500 mL of 0.0740 M $Cl^-$solution from solid $BaCl_2.2H_2O$ (244.3 g/mol)

صف تحضير محلول بحجم (500 ml) وتركيز (0.0740 M) لأيون ($Cl^-$)
من مركب $BaCl_2.2H_2O$ "Mw=244.3 g/mol"

***Solution:***

v = 500 ml = 0.5 L ($10^3$ بالقسمة على)

$\Rightarrow n_{Cl^-} = M \ \ x \ \ v$

$n_{Cl^-} = 0.074 \ \ x \ \ 0.5 \ = \ 0.037$ mol

مصدر ($Cl^-$) الوحيد هو ($BaCl_2.2H_2O$) كما هو مذكور بالسؤال حسب المعادلة التالية:

$$BaCl_2.2H_2O \longrightarrow Ba^{+2} + 2Cl^- + 2H_2O$$

$$2\ \text{mol of}\ Cl^- \longrightarrow 1\ \text{mol of}\ BaCl_2.2H_2O$$

$$0.037\ \text{mol of}\ Cl^- \xrightarrow{X} X\ \text{mol of}\ BaCl_2.2H_2O$$

$$\Rightarrow n_{BaCl_2.2H_2O} = 0.0185\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow n_{BaCl_2.2H_2O} = n\ \text{x}\ Mw$$

$$= 0.0185\ \text{x}\ 244.3 = 4.52\ g$$

## Solution Composition تركيب المحلول

| Solution | = | Solute | + | Solvent |
|---|---|---|---|---|
| المحلول | | مذاب | | مذيب |

توجد عدة طرق للتعبير عن التراكيز (concentrations) داخل المحاليل وهي كالتالي.

وزن المذاب

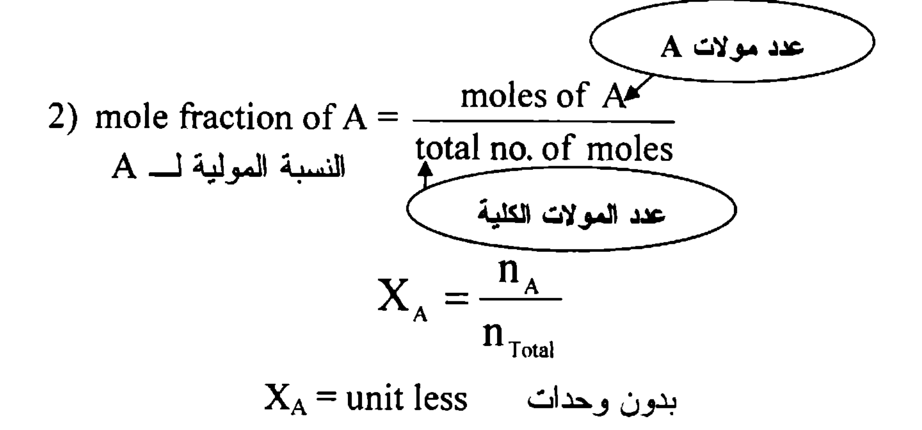
$$1)\ \text{mass percent} = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 100\%$$

وزن المحلول

وتذكر بأن

Mass of solution = mass of solute + mass of solvent

(وزن المحلول) (وزن المذاب) (وزن المذيب)




2) mole fraction of A = $\dfrac{\text{moles of A}}{\text{total no. of moles}}$

النسبة المولية لـ A

$$X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

$X_A$ = unit less بدون وحدات

3. Molarity = $\dfrac{\text{moles of solute}}{\text{volume of solution (L)}}$

$$M = \frac{n}{v}$$

Unit of Molarity = mol/L or M

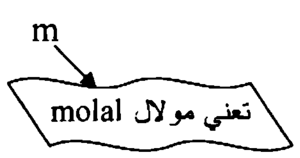
(وحدة المولارية)

تعني مولار molar

4. Molality = $\dfrac{\text{moles of solute}}{\text{mass of solvent (kg)}}$

المولاية

Unit of molality = mol/Kg or m



5. Normality = $f \times M$ (unit = N)

( Normal تعني نورمال)

M = Molarity (mol / L)

$f$ = no. of equivalent (1 , 2 , 3 , …)

ونستطيع تحديده من خلال نوع المركب أو التفاعل.

١) في الحموض والقواعد يكون ($f$) مساوياً لعدد ($H^+$ أو $OH^-$)

***Example:***

$$\begin{aligned}
& \qquad\qquad\qquad\quad\; \mathbf{f} \quad \mathbf{M} \\
0.2\ M\ H_2SO_4 &\Rightarrow N = 2 \times 0.2 = 0.4\ N \\
0.1\ M\ Al(OH)_3 &\Rightarrow N = 3 \times 0.1 = 0.3\ N \\
0.3\ M\ HCl &\Rightarrow N = 1 \times 0.3 = 0.3\ N
\end{aligned}$$

٢) في حال تفاعلات التأكسد والاختزال " Oxidation – Reduction Reaction".

يكون (f) مساوياً لعدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة.

***Example:***

$$MnO_4 + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

0.6 M

$$\Rightarrow N = \underline{5}_{f} \times \underline{0.6}_{M} = 3\ N$$

***Example:***
A solution is prepared by mixing 1.00 g ethanol ($C_2H_5OH$) with 100.0 g water to give a final volume of 101 ml. Calculate the molarity, mass percent mole fraction and molality of ethanol on this solution.

محلول حضر بخلط (1g) من الإيثانول ($C_2H_5OH$) مـع 100.0 g مـن الماء ليعطي محلول بحجم نهائي يساوي 101 ml، إحسب المولارية والنسبة الكتلية والنسبة المولية والمولالية للإيثانول في هذا المحلول.

***Solution:***

$m_{C_2H_5OH} = 1.00\ g$ $\qquad$ $Mw_{C_2H_5OH} = 46.07\ g/mol$

من الجدول الدوري

$m_{H_2O} = 100.0\ g$ $\qquad$ $Mw_{H_2O} = 18\ g/mol$

$V_{solution} = 101\ ml = 0.101\ L$

$$1)\ M = \frac{n_{C_2H_5OH}}{V}$$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{1}{46.07} = 2.17 \times 10^{-2}\ \text{mole}$$

$$\Rightarrow M = \frac{2.17 \times 10^{-2}}{0.101} = 0.215\ M$$

$$2)\ \text{mass percent} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{m_{C_2H_5OH} + m_{H_2O}} \times 100\%$$

$$= \frac{1}{1+100} \times 100\% = 0.99\%$$

$$3)\ \text{mole fraction} = X_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m}{M_w} = \frac{100}{18} = 5.56\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow X = \frac{2.17\times10^{-2}}{(2.17\times10^{-2}) + 5.56} = 3.89\times10^{-3}$$

$$4)\ \text{molality} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{\text{mass of solvent (kg)}}$$

$$m_{H_2O} = 100\ \text{g} = 0.1\ \text{kg}$$

$$m = \frac{2.17\times10^{-2}}{0.1} = 0.217\ \text{m}$$

* أكثر الأسئلة على هذا الموضوع هي عملية التحويل من نـــوع وحـــدات للآخر .

وفي عملية التحويل يجب تبسيط معطيات السؤال بالطريقة التالية:

$$\frac{0.21\ \text{mol of NaCl}}{1\ \text{L (solution)}} \xleftarrow{\text{تعني}} 0.21\ \text{M of NaCl}$$

$$\frac{35\ \text{g of HCl}}{100\ \text{g solution}} \xleftarrow{\text{تعني}} 35\%\ \text{HCl in water}$$

$$\frac{2.6\ \text{mol of NaOH}}{1\ \text{kg of water}} \xleftarrow{\text{تعني}} 2.6\ \text{m NaOH}$$

$$\frac{0.6\ \text{mol of KCl}}{1\ \text{total no. of moles}} \xleftarrow{\text{تعني}} 0.6\ \text{mole fraction of KCl}$$

***Example:***

3.75 M sulfuric acid solution that has a density of 1.23 g/ml. Calculate the mass percent, molality and Normality of the sulfuric acid.

محلول حمض الكبريتيك بتركيز 3.75 M ويمتلك كثافة تساوي 1.23 g/ml.
احسب النسبة الكتلية والمولالية والنورمالية لحمض الكبريتيك .

***Solution:***

$$\frac{3.75 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L of solution}} \qquad 3.75 \text{ M } H_2SO_4$$

$$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = 3.75 \text{ mol} \qquad V = 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow m_{H_2SO_4} = n \times Mw = 3.75 \times 98.1 = 367.87 g$$

من الجدول الدوري

$$\Rightarrow m_{solution} = d \times v = 1.23 \times 1000 = 1230 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{H_2O} = m_{solution} - m_{H_2SO_4} = 1230 - 367.87 = 862.13 \text{ g} = 0.862 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{m}{M_w} = \frac{862.13}{18} = 47.9 \text{ mol}$$

أوجدنا كل ما نحتاجه والآن نبدأ بالتعويض فقط.

$$1) \text{ mass Percent } = \frac{m_{H_2So_4}}{m_{solution}} \times 100\,\%$$

$$= \frac{367.87}{1230} \times 100\,\% = 29.9\%$$

2) Molality $= \frac{n_{H_2So_4}}{M_{H_2O}} = \frac{3.75}{0.862} = 4.35\ m$

3) $N = f \times M$

$= 2 \times 3.75 = 7.5\ N$

***Example:***

Solution consists of 34% of NaOH that has a density of 0.98 g/ml, calculate Molarity, Molality, mole fraction and Normality ?

محلول يتكون من ٣٤% NaOH يمتلك كثافة مقدارها 0.98 g/ml احـسب المولارية والمولالية والنسبة المولية والنورمالية ؟

***Solution:***

$\frac{34\ g\ NaOH}{100\ g\ solution}$ 34% NaOH

$m_{NaOH} = 34\ g$

$\Rightarrow m_{H_2O} = m_{solution} - m_{NaOH} = 100 - 34 = 66\ g = 0.066\ kg$

$\Rightarrow n_{NaOH} = \frac{m}{Mw} = \frac{34}{40} = 0.85\ mole$

من الجدول الدوري

$n_{H_2O} = \frac{m}{M_w} = \frac{66}{18} = 3.67\ mol$

$\Rightarrow V_{solution} = \frac{m}{d} = \frac{100}{0.98} = 102\ ml = 0.102\ L$

أوجدنا كل ما نحتاجه والآن نبدأ بالتعويض فقط.

$$1)\quad M = \frac{n}{v} = \frac{0.85}{0.102} = 8.33\,M$$

$$2)\quad m = \frac{n}{m_{H_2O}(kg)} = \frac{0.85}{0.066} = 12.88\,m$$

$$3)\quad X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}} = \frac{0.85}{0.85 + 3.67} = 0.188$$

$$4)\quad n = f \times M = 1 \times 8.33 = 8.33\,N$$

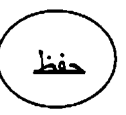
## ❖ جزء من المليون (Part Per million (ppm))

$$ppm = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 10^{6}$$

$$ppm = \frac{\text{كتلة المذاب} \times 10^{6}}{\text{كتلة المحلول}}$$

ونستطيع التعبير عنه بقانون أكثر سهولة وأيسر على الفهم

$$ppm = \frac{\text{mass of solute (mg)}}{\text{Volume of solution (L)}}$$




$$ppm = \frac{\text{كتلة المذاب بوحدة ملغم}}{\text{حجم المحلول بوحدة لتر}}$$

وتستخدم هذه الوحدة للتعبير عن التراكيز المنخفضة، واستعمالها شائع.

### ❖ جزء من البليون (Part Per billion (ppb))

$$ppb = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 10^9$$

$$ppb = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} \times 10^9$$

ويكون استخدام هذه الوحدة أقل من استخدام (ppm) بكثير لذلك لـــن نركـــز عليها كثيراً.

***Example:***
What is the molarity of $K^+$ in a solution that contains 63.3 ppm of $K_3Fe(CN)_6$ (329.3 g/mol)?

ما هي مولارية ($K^+$) في محلول يحتوي على (63.3 PPm) مـــن مركـــب $K_3Fe(CN)_6$ (Mw=329.3 g/mol)؟

***Solution:***

نستطيع معرفة مولارية $K^+$ من مولارية $K_3Fe(CN)_6$ مباشرة لذلك يجـــب تحويل وحدة تركيز $K_3Fe(CN)_6$ من (ppm إلى M)

$$63.3\ \text{ppm} \xrightarrow{\text{تعني}} \frac{63.3\ \text{mg of } K_3Fe(CN)_6}{1\ \text{L of solution}}$$

$\Rightarrow m_{K_3Fe(CN)_6} = 63.3\ mg = 0.0633\ g$ (بالقسمة على $10^3$)

$V = 1\ L$

$$\Rightarrow n_{K_3Fe(CN)_6} = \frac{m}{Mw}$$

$$= \frac{0.0633}{329.3} = 1.922\times10^{-4}\ mol$$

$$\Rightarrow M_{K_3Fe(CN)_6} = \frac{n}{V}$$

$$= \frac{1.922\times10^{-4}}{1} = 1.922\times10^{-4}\ M$$

نلاحظ أن كل جزئ من $K_3Fe(CN)_6$ يحتوي على ثلاث أيونات من $K^+$

$$1\,M\ K_3Fe(CN)_6 \longrightarrow 3\,M\ K^+$$

$$1.922\times10^{-4}\ M \longrightarrow X\,M\ K^+$$

$$\Rightarrow M_{K^+} = 5.77\times10^{-4}\ M$$

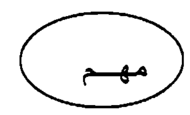
## The (P) Functions — اقتران الـ P

$Px = -\log x$

نستخدم (P-function) لتسهيل التعامل مع الأرقام.

مثلاً: استيعاب وفهم (4) أسهل بكثير من ($1\times10^{-4}$).

1) $PH = -\log [H^+]$
2) $POH = -\log [OH^-]$




***Example:***

Calculate the p-value for each ion in a solution that is 2.00 x $10^{-3}$ M in NaCl and 5.4 x $10^{-4}$ M in HCl.

احسب قيمة (P) لكل أيون في محلول يتكون من NaCl بتركيز مقداره (2.00 x $10^{-3}$ M) و HCl بتركيز مقداره (5.4 x $10^{-4}$ M)؟

***Solution:***

كلا من المركبين يتفكك بشكل كلي (complete dissociating) لأن:

NaCl = salt ملح

HCl = strong acid حمض قوي

ويتفككان حسب المعادلتين التاليتين:

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$2 \times 10^{-3}\ M \quad 2 \times 10^{-3}\ M$$

$$HCl \longrightarrow H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$5.4 \times 10^{-4}\ M \quad 5.4 \times 10^{-4}\ M$$

كما مر معنا سابقاً فإننا نستطيع إيجاد تراكيـــز الأيونـــات $(Na^{+}, Cl^{-}, H^{+})$ مباشرة من تراكيز المواد المتفككة $(NaCl, HCl)$.

❖ نلاحظ أيضاً وجود مصدرين لأيون $(Cl^{-})$

$$\Rightarrow C_{Cl^{-}} = (2 \times 10^{-3}) + (5.4 \times 10^{-4}) = 2.54 \times 10^{-3}\ M$$

$$\Rightarrow PCl = -\log (2.54 \times 10^{-3}) = 2.6$$

$$P_{Na} = -\log C_{Na^{+}} = -\log (2 \times 10^{-3}) = 2.7$$

$$PH = -\log C_{H^{+}} = -\log (5.4 \times 10^{-4}) = 3.27$$

**<u>ملاحظة هامة:</u>**

من الخطأ عزيزي الطالب حساب $P_{Cl}$ لكل معادلة على حدة ثم جمع النـــاتج، لذلك يجب جمع التراكيز ثم حساب $(P)$ للناتج.

ولإيجاد قيمة (X) من (PX) نستخدم القانون التالي:

$$X = \text{anti log} - PX$$

***Example:***
Calculate the molar concentration of Ag+ in a solution that has pAg of 6.372.

احسب التركيز المولاري لأيون $Ag^+$ في محلول يمتلك (pAg =6.372)؟

***Solution:***
$[Ag^+] = \text{anti log} - P_{Ag}$
$= \text{anti log} - 6.372$
$= 4.25 \times 10^{-7}$

**الكثافة النوعية والجاذبية التوعية للمحاليل**

**Density and specific gravity of solutions**

١. **الكثافة (density)**

وتعبر عن كتلة المادة لكل وحدة حجم

express the mass of a substance per unit volume

$$d = \frac{m}{v}$$

ويعبر عنها بالوحدات التالية Kg/L, g/ml .....,

٢. **الجاذبية النوعية (Specific gravity)**

هي النسبة بين كتلة المادة لكتلة الماء المساوي لها بالحجم

The ratio of the mass of a substance to the mass of an equal volume of water.

ولا يوجد لها وحدات (unit less).

وفي هذه المادة سوف نعامل المصطلحين السابقين نفس المعاملة في عملية الحل.

***Example:***

Calculate the molar concentration of $HNO_3$ (63.0 g/mol) in a solution that has a specific gravity of 1.42 and is 70.5% $HNO_3$ (w/w).

إحسب التركيز المولاري لـ $HNO_3$ (Mw=63.0 g/mol) في محلول يمتلك جاذبية نوعية 1.42 و (70.5% $HNO_3$ (w/w))؟

***Solution:***

d = 1.42 g/ml (تعامل معاملة الكثافة)

Mw = 63.0 g/mol mass% = 70.5 (w/w)

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{Mw}$$

$$M = \frac{1.42 \times 70.5 \times 10}{63} = 15.9\,M$$

***Example:***

Describe the preparation of 100 mL of 6.0 M HCl from a concentrated solution that has a specific gravity of 1.18 and is 37% (w/w) HCl (36.5 g/mol).

صف تحضير محلول HCl بحجم (100 ml) وتركيز (6.0 M) من محلول مركز يمتلك جاذبية نوعية (1.18) و (37% HCl (w/w))؟



***Solution:***

من الجدول الدوري

$V_2 = 100$ ml $\qquad V_1 = ??$

$M_2 = 6.0$ M $\qquad M_1 = ??$

% HCl=37% (w/w) $\qquad Mw_{HCl} = 36.45$ g/mol

نستطيع إيجاد قيمة (M) من خلال معطيات السؤال حسب القانون التالي:

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{Mw} = \frac{1.18 \times 37 \times 10}{36.45} = 11.98\,M$$

$$\Rightarrow M_1 V_1 = M_2 V_2 \qquad \text{(قانون التخفيف)}$$

$$11.98 \times V_1 = 6 \times 100$$

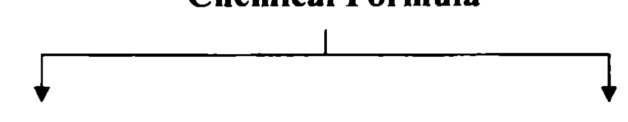
$$\Rightarrow V_1 = 50\,mi$$

## تحديد صيغة المركب:

## Determining the formula of a compound

**الصيغة الكيميائية**

**Chemical Formula**



**الصيغة الجزيئية**

**Molecular Formula**

هي الصيغة الأكثر تعقيد ووضوح وتعطينا أنواع الذرات المكونة للمركب وأعدادها الصحيحة

**مثال**

$C_6H_{12}O_6$

**الصيغة البدائية**

**Emperical Formula**

هي الصيغة البسيطة التي تعطينا أنواع الذرات المكونة للمركب والنسب بين أعداد ذراتها.

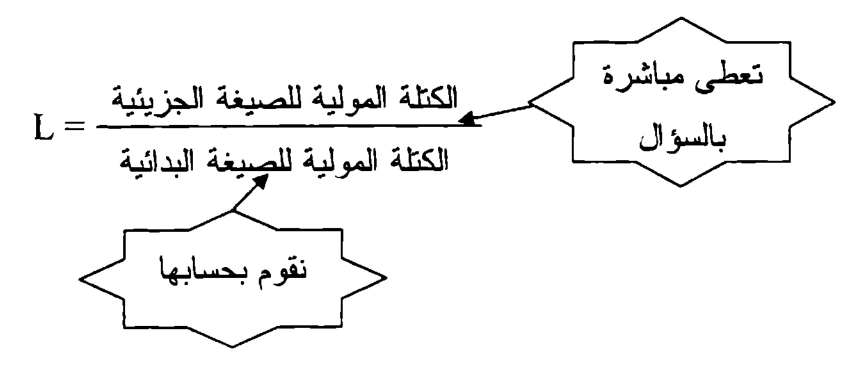
**مثال**

$CH_2O$

$$\text{Molecular Formula} = L \times \text{Emperical Formula}$$

L = هو عدد صحيح (١، ٢، ٣، ......)

نستطيع حساب L عن طريق القانون:




$$L = \frac{M_w \text{ of Molecular Formula}}{M_w \text{ of Emperical Formula}}$$

- يجب أن تكون الصيغة البدائية بأبسط شكل لها "لا يوجد قواسم مـــشتركة بين أعداد الذرات المكونة للمركب".

***Example:***

**Which of the following is not an empirical formula?**

a) CH b) $CH_2O$ c) $AlCl_3$ **d) $H_2O_2$**

e) $N_2O_5$

***Solution*:**

في حال الصيغة البدائية " Empirical Formula" لا يوجد قاسم مشترك بين أعداد الذرات

Molecular Formula = $H_2O_2$

But the empirical Formula = HO.

- طريقة حل مثل هذا النوع من الأسئلة لتحديد الصيغة البدائية والجزيئية للمركب؟

الصيغة البدائية ← L ← الصيغة الجزيئية

(Empirical Formula) (Molecular Formula)

***Example:***

Determine the empirical and molecular formulas for a compound that gives the following analysis "in mass percent".

71.65% Cl 24.27% C 4.07% H

The molar mass is known to be 98.96 g/mol.

حدد الصيغة البدائية والجزيئية لمركب يعطي هذا التحليل "النسب المئوية للعناصر"

71.65% Cl 24.27% C 4.07% H

علماً بأن الكتلة المولية للمركب تساوي 98.96 g/mol

***Solution:***

نفترض أنه يوجد لدينا 100 g من هذا المركب وبذلك تصبح النسب المئوية للعناصر عبارة عن كتلة

$\Rightarrow m_{Cl} = 71.65\ g \qquad m_C = 24.27\ g$

$m_H = 4.07\ g$

١) نوجد عدد مولات العناصر المكونة للمركب.

$$n_{Cl} = \frac{m}{M_w} = \frac{71.65}{35.45} = 2.021\ mol$$

$$n_C = \frac{24.27}{12} = 2.021\ mol$$

$$n_H = \frac{4.07}{1} = 4.04\ mol$$

٢) نقسم على أصغر عدد مولات

$$\begin{array}{ccc} Cl & C & H \\ \frac{2.021}{2.021} & \frac{2.021}{2.021} & \frac{4.07}{2.021} \end{array}$$

$\Rightarrow \quad Cl_1 \qquad C_1 \qquad H_2 \quad$ = Empirical Formula

٣) نقوم بحساب قيمة L:

$$L = \frac{M_w \text{ of Molecular Formula}}{M_w \text{ of Empirical Formula}}$$

$$L = \frac{98.96}{1\times 35.45 + 1\times 12 + 2\times 1} = 2$$

٤) نقوم بحساب الصيغة الجزيئية:

Molecular Formula = L × Empirical Formula

$$= 2 \times (Cl_1C_1H_2)$$

$$= Cl_2C_2H_4$$

***Example:***

A chlorine oxide is 59.7% by mass Cl. What is the empirical formula of the oxide?

a) $Cl_2O_5$ b) $Cl_2O$ c) $ClO_2$ **d) $Cl_2O_3$** e) $Cl_2O_2$

***Solution:***

نفرض انه يوجد لدينا 100g من هذا المركب

⇒ mass of Cl = 59.7 g

⇒mass of O = 100 – 59.7 = 40.39

$$n_{Cl} = \frac{m}{Mw} = \frac{59.7}{35.45} = 1.684\,mol$$

$$n_O = \frac{m}{Mw} = \frac{40.3}{16} = 2.518$$

$$Cl_{\frac{1.684}{1.684}}\ O_{\frac{2.518}{1.684}}$$

$Cl_1 \quad O_{1.5}$

لا يجوز ان تكون الى Empirical formula بهذا الشكل لذلك نضربها ب

٢ للتخلص من الكسور

في ال Empirical Formula يجب ان تكون اعداد الذرات صحيحة دائما

$\Rightarrow 2\,(Cl_1 \quad O_{1.5})$

$\Rightarrow Cl_2\,O_3$

***Example***

A compound has an empirical formula of $C_2H_3N$, and a molecular weight of 123 amu. What is the molecular formula of the compound?

a) $C_4H_6N_2$ b) $C_8H_{12}N_4$ c) $C_2H_3N$

d) $C_3H_3N_3$ **e) $C_6H_9N_3$**

***Solution:***

$$L = \frac{\text{Molar mass}}{\text{Empirical Formula mass}}$$

$$= \frac{123}{(2\times12+3\times1+14)} = \frac{123}{41} = 3$$

Molecular Formula = 3 ×(Empirical Formula)

$= (C_2H_3N)$

$= C_6 H_9 N_3$

***Example***

A compound containing only nitrogen and oxygen is 63.64% N by mass the empirical formula of the compound is

a) $N_2O_5$ b) $N_2O_3$ c) NO d) $NO_2$ **e) $N_2O$**

***Solution:***

Mass percent of O + mass percent of N = 100%

X + 63.64% = 100%

* mass percent of O = 100% - 63.64%

= 36.36%

نفترض أنه يوجد لدينا 100 g من هذا المركب

Mass of O = 36.36 g.

$$n_{(O)} = \frac{m}{Mw} = \frac{36.36}{16} = 2.273 \text{ mol}$$

$$n_{(N)} = \frac{m}{Mw} = \frac{63.64}{14} = 4.546 \text{ mol}$$

| | N | O |
|---|---|---|
| نقسم على الأصغر | $\frac{4.546}{2.273}$ | $\frac{2.273}{2.273}$ |

$N_2O$

***Example:***

A 36.20 of element M (At. wt. = 32.0) reacted with an excess of element X(At. wt. = 19.0) to produce 14.6 g of compound containing M and X only. The empirical formula of the compound is:

a) $MX_3$ **b) $MX_6$** c) $MX_2$ d) $MX_4$ e) $MX_5$

***Solution:***

Mass of a compound = mass of M + mass of x

14.6 = 3.2 + mass of x

*) mass of x = 14.6 – 3.2

= 11.4

$$n_M = \frac{m}{Mm} = \frac{3.2}{32} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_x = \frac{m}{Mm} = \frac{11.4}{19} = 0.6$$

$$M_{\frac{0.1}{0.1}} \qquad x_{\frac{0.6}{0.1}}$$

$\Rightarrow M_1x_6$

***Example:***

A sample of a nitrogen oxide gas has a mass of 6.2g. If the compound contains 1.4 g nitrogen, its empirical formula is:

a) $N_2O$    **b) $NO_3$**    c)$N_2O_3$    d) $NO_2$    e) $N_2O_5$

***Solution***

Mass of the compound = mass of N + mass of O

6.2 = 1.4 + mass of O

$\Rightarrow$ mass of O = 6.2 – 1.4 = 4.8 g

$$n_N = \frac{1.4}{14} = 0.1\,mol$$

$$n_o = \frac{4.8}{16} = 0.3\,mol$$

$$N_{\frac{0.1}{0.1}}\ O_{\frac{0.3}{0.1}}$$

$N_1O_3$

***Example:***

When 0.860 g of an organic compound containing C, H and O was burned completely in oxygen, 1.64 g of $CO_2$ and 1.01 g of $H_2O$ were produced. If the molecular mass of the compound is 138 amu., determine the molecular formula (C: 12 amu, H: 1.00 aum, O:16amu)

| **a) $C_8H_{24}O_4$** | b) $C_2H_6O$ | c) $C_4H_{12}O_2$ |
|---|---|---|
| d) $C_8H_{18}O_3$ | e) $C_2H_3O_2$ | |

***Solution***

$$n_{CO_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.64}{(12+16\times 2)} = 0.0373 \text{ mol}$$

Moles of C = moles of $CO_2$

= 0.0373 mol

$$n_{H_2O} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.01}{18} = 0.056 \text{mol}$$

Moles of H = 2 × moles of $H_2O$

= 2 × 0.056

= 0.112 mol

$m_c = n \times Mw$

= 0.0373 × 12 = 0.448g

$m_H$ = n × Mw = 0.112 × 1 = 0.112 g

mass of the compound = $m_c + m_H + m_o$

0.86 = 0.448 + 0.112 + $m_o$

$m_o$ = 0.3 g

$$n_o = \frac{m}{Mw} = \frac{0.3}{16} = 0.0188 \text{mol}$$

$$\begin{matrix} C & H & O \\ \frac{0.0373}{0.0188} & \frac{0.112}{0.0188} & \frac{0.0188}{0.0188} \end{matrix}$$

$C_2 \quad H_6 \quad O$ = Empirical formula

$$\frac{\text{Mw of molecular}}{\text{Mw of Emperical}} = \frac{138}{(2\times12+6\times1+1\times16)} = 3$$

Molecular formula = $(C_2H_6O)_3$.

$= C_6H_{18}O_3$

## Chemical Equations — المعادلات الكيميائية

Reactants ⟶ Products

(المتفاعلات) (النواتج)

- المعادلة الكيميائية تقوم على مبدأ حفظ الكتلة، بحيث أن المادة لا تفنى ولا تستحدث ولا تخلق من عدم بل تتحول من شكل إلى آخر.
- تبين المعادلة الكيميائية حالات المادة "سائل (*l*) ، صلب (s)، غاز (g)، ومحلول مائي (aq)" وأعداد المولات للمواد المتفاعلة والناتجة.

***Example:***

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

## Balancing Chemical Equations موازنة المعادلات الكيميائية

- الآن سوف نتعلم طريقة الموازنة التقليدية للمعادلة الكيميائيــة بطريقــة المحاولة والخطأ وأفضل طريقة لذلك هي موازنة الجزيئات الأكثر تعقيداً بالبداية.
- تفاعل الاحتراق (التفاعل مع الاكسجين) لأي مركب عــضوي يحتــوي الكربون والهيدروجين أو الكربون والهيدروجين والأكسجين ينتج عنــه $H_2O + CO_2$.

***Example:***

Balance this equation

$$C_2H_4OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

***Solution:***

١) نوازن ذرات الكربون

$$C_2H_5OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

(2C) (2C)

٢) نوازن ذرات الهيدروجين

$$C_2H_5OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

(6 H) (6 H)

٣) نوازن ذرات الأوكسجين

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

(7 O) (7 O)

***Example:***

What is the coefficient of $O_2$ when the following equation is properly balanced with the smallest set of whole numbers?

$$C_4H_9OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

a) 1 b) 12 c) 9 d) 15 **e) 6**

***Solution:***

ليست موازنة تأكسد واختزال

$$C_4H_9OH + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

***Example:***

What is the coefficient of oxygen when the following equation is balanced?

$C_{16}H_{34}O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

a) 21 b) 9 **c) 24** d) 15 e) 18

***Solution:***

موازنة عادية "ليست تأكسد واختزال"

$C_{16}H_{34}O + 24O_2 \rightarrow 16CO_2 + 17H_2O$

***Example:***

Balance the equation for this reaction?

$$(NH_4)_2Cr_2O_{7(s)} \rightarrow Cr_2O_{3(s)} + N_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

قم بموازنة هذه المعادلة؟

***Solution:***

نقوم بالموازنة التقليدية كما تعلمنا سابقاً ويكون الجواب كالتالي.

$$(NH_4)_2Cr_2O_{7(s)} \rightarrow Cr_2O_{3(s)} + N_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$$

## الحسابات الكيميائية: كمية المواد المتفاعلة والناتجة

## Stoichiometric Calculations: Amounts of Reactants and Products

- ترتبط المواد المتفاعلة والناتجة بكميات محددة تحددها المعادلة الكيميائية الموزونة.
- الأسئلة التي ترد على هذا الموضوع تكون في شكلين مختلفين.

١) إذا ورد بالسؤال عدد مولات أو معلومات تدل على عدد مولات واحد من المواد المتفاعلة أو الناتجة فقط "معلومات مثل الكتلة، المولاريـة ....."

يكون الحل كالتالي:

| mass of A | → | mole of A | → | mole of B | → | mass of B |
|---|---|---|---|---|---|---|

**ملاحظة: يجب موازنة المعادلة قبل أي شيء.**

***Example:***

Calculate the mass (g) of $CO_2$ (molar mass = 44.0 g/mol) produced when 14.4 g of $C_5H_{12}$ (molar mass = 72.0g/mol) are burned in excess $O_2$ to give $CO_2$ and $H_2O$ according to:

$$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

a) 11.0 b) 22.0 **c) 44.0** d) 55.0 e) 66.0

***Solution:***

١. نقوم بكتابة المعادلة

$$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

٢. نقوم بموازنة هذه المعادلة

$$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$$

$$n_{(C_5H_{12})} = \frac{m}{Mw} = \frac{14.4}{72} = 0.2\,mol$$

1 mol $C_5H_{12}$ $\rightarrow$ 5 mol $CO_2$

0.2 mol $C_5\,H_{12}$ $\rightarrow$ X mol $CO_2$

$\Rightarrow$ moles of $CO_2 = 5 \times 0.2 = 1.0$ mol

$\Rightarrow$ mass of $CO_2 = n \times Mw$

$= 1.0 \times 44 = 44g$

***Example:***

Calculate the mass of $CO_2$ produced from the complete combustion of 2.50 g $C_2H_5$ with excess oxygen

a) 2.62 g  b) 13.2 g  **c) 7.33 g**  d) 4.40 g  e) 10.3 g

***Solution:***

اولاً نكتب المعادلة ثم نوزنها

$$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

دائماً احتراق أي مادة عضوية "تفاعلها مع الأكسجين" تحتوي ( C, H, O or

(C, H ينتج عنه

$H_2O$ and $CO_2$

$$n_{(C_2H_6)} = \frac{m}{Mw} = \frac{2.5}{(2 \times 12 + 6 \times 1)}$$

$$= \frac{2.5}{30} = 0.0833 \text{ mol}$$

2 mol $C_2H_6$ → 4 mol $CO_2$

0.0833 mol $C_2H_6$ → x mol $CO_2$

moles of $CO_2$ = 0.166 mol

$$\rightarrow m = n \times Mw = 0.166 \times (12 \times 1 + 16 \times 2)$$

$$= 0.166 \times 44$$

$$= 7.33 \text{ g}$$

***Example:***

What mass of $BaCl_2$ (Mr 208.3) is required to react with 10.0 g of $Fe_2(SO_4)_3$ (Mr 400) according to the equation (balance the equation first)

$$Fe_2(SO_4)_3 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + FeCl_3$$

a) 31.2g　　**b) 15.6 g**　　c) 62.5　　d) 46.9　　e) 50.6

***Solution***

$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 \rightarrow 3BaSO_4 + 2FeCl_3$

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{10}{400} = 0.025\,\text{mol}$$

$n_{BaCl_2} = 3 \times 0.025$

$= 0.075$ mol

$m_{BaCl_2} = n \times Mw$

$= 0.075 \times 208.3 = 15.62$ g

***Example:***

2.10g of element X reacted completely with 4.8 g of oxygen to form the compound $XO_2$. If the atomic mass of oxygen is 16.0, calculate the atomic mass of element X.

a) 28　　b) 12　　**c) 14**　　d) 16　　e) 32

***Solution***

$$n_o = \frac{m}{Mw} = \frac{4.8}{16} = 0.3\,mol$$

من خلال صيغة المركب $XO_2$

2 mol of O → 1 mol of X
0.3 mol of O → ?? mol of X

Moles of X = 0.15 mol

$$Mw = \frac{m}{n} = \frac{2.1}{0.15} = 14\,g/mol$$

٢) إذا ورد بالسؤال عدد موالات أو معلومات تدل على عــدد مــولات اثنين من المواد المتفاعلة يجب تحديد العامــل المحـــدد " Limiting Reactant" ثم إكمال الحل كما ورد سابقاً بالاعتماد على عدد مولات هذا العامل المحدد "Limiting Reactant".

## "Limiting Reactant" العامل المحدد

هو أحد المتفاعلات الذي كميته تحدد كمية النواتج.

***Example:***

Calculate the mass of $NH_{3(g)}$ produced when 5.60 g $N_2$ are reacted with 1.50 g $H_2$ according to the equation:

$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$

a) 7.10 **b) 6.80** c) 8.50 d) 5.40 e) 9.80

***Solution:***

المعادلة موزونة "جاهزة" نلاحظ ان لدينا كتلة اثنين من المواد المتفاعلة لذلك يجب تحديد الـ (Limiting Reactant) العامل المحدد

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{5.6}{2 \times 14} = 0.2\, mol$$

$$n_{H_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.5}{2 \times 1} = 0.75\, mol$$

لتحديد العامل المحدد (Limiting Reactant) نقوم بقسمة عدد المولات على

المعاملات الموجودة في المعادلة الموزونة والاصغر يكون هو العامل المحدد

$$N_2 \Rightarrow \frac{0.2}{1} = 0.2 \quad \text{(limiting Reactant)}$$

معامل $N_2$ الموجود في المعادلة الموزونة — الأصغر

$$H_2 \Rightarrow \frac{0.75}{3} = 0.25$$

معامل $H_2$ الموجود في المعادلة الموزونة

نقوم باستخدام العامل المحدد في حساب كمية النواتج

1 mol $N_2$ $\rightarrow$ 2 mol $NH_3$

0.2 mol $N_2$ $\rightarrow$ X mol $NH_3$

moles of $NH_3 = 2 \times 0.2 = 0.4$ mol

mass of $NH_3 = n \times Mw$

$= 0.4 \times (14 + 3 \times 1)$

Mw: من الجدول الدّوري او تعطى مباشرة في الامتحان

$= 6.8$

***Example:***

Consider the balanced chemical equation:

$$2\,Al_{(s)} + 3\,Br_{2(l)} \rightarrow 2\,AlBr_{3(s)}$$

Calculate the mass of $AlBr_3$ (molar mass = 293.7 g/mol) produced from the reaction of 1.620 g Al (At. Wt = 27.0) and 6.392 g $Br_2$ (Mm. = 159.8 g/mol).

a) 9.398 b) 14.64 c) 8.615 g **d) 7.832 g**

e) 10.18 g

***Solution:***

| $2\,Al_{(s)}$ | + $3Br_{2(l)} \rightarrow$ | $2AlBr_{3(s)}$ |
|---|---|---|
| $m = 1.62g$ | $m = 6.392g$ | $m = ??$ |
| $Mw = 27 g/mol$ | $Mw = 159.8 g/mol$ | $Mw = 293.7 g/mol$ |

بما أنه يوجد لدينا كتلة اثنين من المواد المتفاعلة فلابد من معرفة العامل المحدد "Limiting Reactant)

$$n_{Al} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.62}{27} = 0.06 \text{ mol}$$

$$n_{Br_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{6.392}{159.8} = 0.04 \text{ mol}$$

* "هذا الجزء فقط لتحديد العامل المحدد"

ولتحديد العامل المحدد "Limiting Reactant" نقوم بقسمة عدد المولات على المعامل الموجود في المعادلة الموزونة

$$Al \Rightarrow \frac{0.06}{2} = 0.03$$

$$Br_2 \Rightarrow \frac{0.04}{3} = 0.0133 \text{ (الأصغر)}$$

$Br_2$ هذا العامل المحدد "Limiting Reactant" ونستخدمه لحساب كمية النواتج:

3 mol $Br_2 \rightarrow$ 2 mol $AlBr_3$

0.04 mol $Br_2 \rightarrow$ x mol $AlBr_3$

$$\text{moles of } AlBr_3 = \frac{2 \times 0.04}{3} = 0.0267 \text{ mol}$$

$$m_{(AlBr_3)} = n \times Mw$$

$$= 0.0267 \times 293.7 = 7.833 g$$

***Example:***

When 20.0g $C_2H_6$ and 120.g $O_2$ react to form $CO_2$ and $H_2O$, how many grams of $CO_2$ will be formed?

a) 18 b) 36 c) 54 **d) 59** e) 88

***Solution:***

$$n_{C_2H_6} = \frac{m}{Mw} = \frac{20}{(2\times12+6\times1)}$$

$$= 0.667 \text{ mol.}$$

$$n_{O_2} = \frac{120}{32} = 3.75 \text{mol}$$

$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6\ H_2O$

يجب تحديد العامل المحدد (Limiting Reactant)

$$C_2H_6 \Rightarrow \frac{6.667}{2} = 0.334 \quad (\text{الأصغر})$$

$$O_2 \Rightarrow \frac{3.75}{7} = 0.536$$

$C_2H_6$ هو العامل المحدد

2 mol of $C_2H_6$ $\rightarrow$ 4 mol of $CO_2$

0.667 mol of $C_2H_6$ $\rightarrow$ X mol of $CO_2$.

Moles of $CO_2$ = 1.334 mol

$$m_{CO_2} = n \times Mw$$

$$= 1.334 \times (12 + 2\times 16)$$

$$= 58.696 \text{ g}$$

$$\approx 59 \text{ g}$$

***Example:***

What is the maximum mass of $SO_2$(Mr 64.0) that can be produced from a mixture of 100 g $FeS_2$(Mr119.8) and 100 g $O_2$ (Mr 32.0) gas?

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

a) 85.4 g  b) 117 g  c) 96.1 g  d) 130 g  **e) 107 g**

***Solution:***

$$n_{FeS_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{100}{119.8} = 0.835\,mol$$

$$n_{O_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{100}{32} = 3.125\ mol$$

يجب تحديد العامل المحدد (Limiting Reactant)

$$FeS_2 \Rightarrow \frac{0.835}{4} = 0.209 \quad (\text{الأصغر})$$

$$O_2 \Rightarrow \frac{3.125}{11} = 0.284$$

$FeS_2$ هو العامل المحدد

4 mol $FeS_2$ → 8 mol $SO_2$

0.835 mol $FeS_2$ → x mol $SO_2$

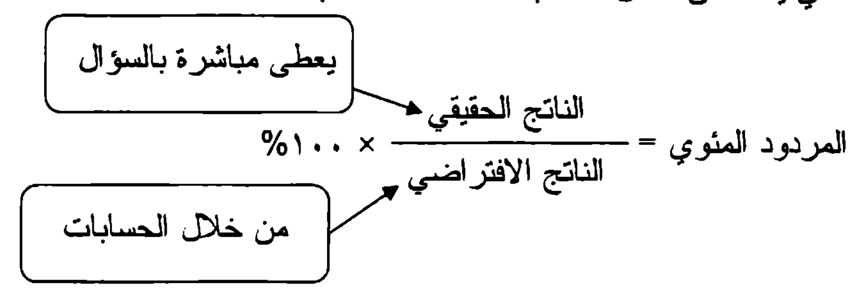
Moles of $SO_2$ = 1.67 mol

$\Rightarrow m_{SO_2} = n \times Mw$

$= 1.67 \times 64 = 106.88g$

## (Percent yield) المردود المئوي

هو نسبة الناتج الحقيقي من التفاعل الذي ينتج مخبرياً من الناتج الافتراضـــي الذي يحدد من خلال الحسابات "كما تعلمنا سابقاً".




$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoritical yield}} \times 100\%$$

***Example:***

A sample of 1.20 g of carbon was allowed to react with 1.60 g of oxygen. If 1.65 g of $CO_2$ were produced, the percentage yield of $CO_2$ is:

a) 54.4%  b) 32.6%  c) 41.4%  **d) 75.0%**

e) 67.1%

***Solution:***

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

$$n_c = \frac{m}{Mm} = \frac{1.2}{12} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{m}{Mm} = \frac{1.6}{32} = 0.05$$

*) يجب تحديد العامل المحدد "Limiting Reactant"

$$C \Rightarrow \frac{0.1}{1} = 0.1$$

$$O_2 \Rightarrow \frac{0.05}{1} = 0.05 \quad (\text{الأصغر})$$

$\Leftarrow$ $O_2$ هو العامل المحدد

$\Rightarrow$ moles of $CO_2$ = moles of $O_2$ = 0.05

$$m_{CO_2} = n \times Mm$$
$$= 0.05 \times (12 + 2 \times 16) = 2.2$$

الناتج الافتراضي Theoretical yield

يعطى مباشرة في السؤال

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \times 100\%$$

من خلال الحسابات

$$= \frac{1.65}{2.2} \times 100\% = 75\%$$

***Example:***

Consider the following decomposition reaction:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

Upon decomposition of 0.12 mole sample of $C_6H_{12}O_6$, the mass of $C_2H_5OH$ (M.m = 46 g/mol) obtained was 9.4 g. The percent yield of $C_2H_5OH$ was:

a) 25% b) 50% c) 55% d) 75% **e) 85%**

***Solution***

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$

1 mol of $C_6H_{12}O_6$ $\rightarrow$ 2 mol of $C_2H_5OH$

0.12 mol of $C_6H_{12}O_6$ $\rightarrow$ x mol of $C_2H_5OH$

Moles of $C_2H_5OH = 2\times0.12$

$= 0.24$ mol

Mass of $C_2H_5OH$ = n × Mw

$= 0.24 \times(2\times 12 + 6 \times 1 + 16)$

= 11.04 g "theoretical yield"

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yeild}}\times100\%$$

$$= \frac{9.4}{11.04}\times100\%$$

$$= 85.14\%$$

***Example:***

a) what mass of $AgNO_3$ (169.9 g/mol) is needed to covert 2.33 g of $Na_2CO_3$ (106.0 g/mol) to $Ag_2CO_3$?

b) What mass of $Ag_2CO_3$ (275.7 g/mol) will be formed?

ما هي كتلة $AgNO_3$ (Mw=169.9 g/mol) اللازمة لتحويل (2.33g) من $Na_2CO_3$ (Mw=106.0 g/mol) إلى $Ag_2CO_3$؟ وماهي كتلة $Ag_2CO_3$ (275.7 g/mol) الناتجة؟

$$Na_2CO_{3(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Ag_2CO_{3(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

***Solution:***

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{m}{Mw} = \frac{2.33}{106} = 0.022\,\text{mol}$$

وبالاعتماد على المعادلة الموزونة السابقة "إذا لم تكن موزونة يجـــب علينـــا وزنها"

$$1\,\text{mol of } Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,\text{mol of } AgNO_3$$

$$0.022\,\text{mol of } Na_2CO_3 \xrightarrow{X} X\,\text{mol of } AgNO_3$$

a)

$$\Rightarrow n_{AgNO_3} = 2 \times 0.022 = 0.044\,\text{mol}$$

$$\Rightarrow m_{AgNO_3} = n \times Mw$$

$$= 0.044 \times 169.9 = 7.48\,\text{g}$$

b)

$$1\,\text{mol of } Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,\text{mol of } Ag_2CO_3$$

$$0.022\,\text{mol of } Na_2CO_3 \xrightarrow{X} X\,\text{mol of } Ag_2CO_3$$

$$\Rightarrow n_{Ag_2CO_3} = 2 \times 0.022$$

$$\Rightarrow m_{Ag_2CO_3} = n \times Mw$$

$$= 0.044 \times 275.7 = 6.06\,g$$

## الحسابات الكيميائية المتعلقة بمعادلات الترسيب

## Stoichiometry of Precipitation Reactions

طريقة الحل في هذا النوع من المعادلات هو كما ورد سابقاً مع اختلاف كيفية إيجاد عدد المولات والاستفادة من عدد المولات.

$$M = \frac{n}{v} \qquad \Rightarrow \qquad n = M \times v$$

***Example:***

Calculate the mass of solid NaCl that must be added to 1.5 L of 0.10 M $AgNO_3$ solution to precipitate all the $Ag^+$ ions in the form of AgCl?

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$$

احسب كتلة NaCl الذي يجب إضافته إلى محلول من $AgNO_3$ بحجم 1.5 L وتركيز 0.10 M لترسيب كامل لأيونات $Ag^+$ على شكل AgCl؟

***Example:***

نلاحظ أنه يوجد لدينا معلومات تدل على عدد مـــولات واحـــد مـــن المـــواد المتفاعلة وهي $AgNO_3$

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$$

m=??  M = 0.10 M

V = 1.5 L

$$n_{AgNO_3} = M \times V$$

$$= 0.10 \times 1.5 = 0.15 \text{ mol}$$

1 mol of $AgNO_3$ → 1 mol of NaCl

0.15 mol of $AgNO_3$ → X mol of NaCl

$$\Rightarrow n_{NaCl} = 0.15 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{NaCl} = n \times Mw$$

$$= 0.15 \times (23 + 35.45)$$

$$= 8.77 \text{ g}$$

من الجدول الدوري

***Example:***

Calculate the mass of $PbSO_4$ formed when 1.25 L of 0.050 M $Pb(NO_3)_2$ and 2.0 L of 0.025 M $Na_2SO_4$ are mixed?

$$Pb(NO_3)_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

احسب كتلة $PbSO_4$ الناتجة عند خلط محلول حجمه 1.25 L بتركيز 0.050 M مع محلول حجمه 2.0 L بتركيز 0.025 M من $Na_2SO_4$؟

***Solution:***

نلاحظ من السؤال السابق أنه توجد معلومات تدل على عدد مولات اثنين من مولات المواد المتفاعلة، لذلك يجب تحديـد العامـل المحـدد ( Limiting reactant).

$$Pb(NO_3)_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

M = 0.050 M    M = 0.025 M

V = 1.25 L    V = 2.0 L

$$n_{Pb(NO_3)_2} = M \times V = 0.05 \times 1.25 = 0.0625 \text{ mol}$$

$$\frac{0.0625}{1} = 0.0625$$

معامل $Pb(NO_3)_2$ من المعادلة الموزونة ← 1

$$n_{Na_2SO_4} = M \times V = 0.025 \times 2.0 = 0.005 \text{ mol}$$

الأصغر (L.R)

$$\frac{0.05}{1} = 0.05$$

معامل $Na_2SO_4$ من المعادلة الموزونة ← 1

١ mol of $Na_2SO_4$ → 1 mol of $PbSO_4$

0.05 mol of $Na_2SO_4$ → X mol of $PbSO_4$

$$\Rightarrow n_{PbSO_4} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{PbSO_4} = n \times Mw = 0.05 \times 303.3 = 15.2 \text{ g}$$

(303.3) من الجدول الدوري

***Example:***

Consider the following neutralization reaction:

$$Al(OH)_{3(s)} + 3\ HCl_{(aq)} \rightarrow 3H_2O_{(l)} + AlCl_{3(aq)}$$

How many grams of $Al(OH)_3$ (Mm = 78 g/mol) will neutralize $3.8 \times 10^{-2}$ mole HCl?

**a) 1.0** b) 0.91 c) 0.78 d) 0.52 e) 0.26

***Solution***

$$Al(OH)_{3(s)} + 3HCl_{(aq)} \rightarrow 3H_2O_{(l)} + AlCl_{3(aq)}$$

3 mol of HCl → 1 mol of $Al(OH)_3$.

$3.8 \times 10^{-2}$ mol of HCl → X mol of $Al(OH)_3$.

$$\text{Moles of Al } (OH)_3 = \frac{3.8 \times 10^{-2}}{3} = 1.267 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{Al(OH)_3} = n \times Mw = 1.267 \times 10^{-2} \times 78$$

$$= 0.982$$

$$\approx 1.0$$

***Example:***

When 60.0 mL of 1.0 M AgNO3 are mixed with 25.0 mL of 0.80 M NaCl, the mass of AgCl (M 143.5) formed is:

a) 4.27 g b) 6.33 c) 5.81 g **d) 2.87 g** e) 7.50 g

***Solution:***

$$AgNO_3 + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$$

v = 60 ml v = 25ml m = ??

v = 0.06 L v= 0.025L Mm = 143.5 g/mol

M=1.0 M M=0.8 M

$$n_{(AgNO_3)} = M \times v = 1.0 \times 0.06 = 0.06 \text{ mol}$$

$$n_{(NaCl)} = M \times v = 0.8 \times 0.025 = 0.02 \text{ mol}$$

بما أنه يوجد لدينا عدد مولات اثنين من المواد المتفاعلة فلا بد من تحديد العامل المحدد (Limiting Reactant):

$$AgNO_3 \Rightarrow \frac{0.06}{1} = 0.06$$

$$NaCl \Rightarrow \frac{0.02}{1} = 0.02 \text{ (الأصغر)}$$

$\Leftarrow$ NaCl هو العامل المحدد ومن خلاله نستطيع تحديد كمية المواد الناتجة

Moles of NaCl = moles of AgCl

= 0.02

Mass of AgCl = n × Mm

= 0.02 × 143.5

= 2.87 g

***Example:***
Calculate the mass of AgCl (molar mass = 143.7 g/mol) obtained when 276 ml of 0.15 M $AgNO_3$ solution is treated with excess HCl

a) 4.12 g b) 6.35 g **c) 5.95 g** d) 9.92g e) 7.83g

***Solution:***

$$\underset{(aq)}{AgNO_3} + \underset{(aq)}{HCl} \rightarrow \underset{(s)}{AgCl} + \underset{(aq)}{HNO_3}$$

V = 276 ml = 0.276 L

$n_{(AgNO_3)} = M \times V$

$= 0.15 \times 0.276 = 0.0414$ mol

moles of $AgNO_3$ = moles of AgCl (من المعادلة الموزونة)

= 0.0414 mol

mass of AgCl = n ×Mw

$= 0.0414 \times 143.7 = 5.95$ g

***Example:***
What mass of $Ag_2CO_3$ (275.7 g/mol) is formed when 25.0 mL of 0.200 M $AgNO_3$ are mixed with 50.0 mL of 0.0800 M $Na_2CO_3$?

ما هي كتلة $Ag_2CO_3$ (Mw=275.7 g/mol) المتكونة عند خلط 25.0 ml بتركيز 0.200 M من $AgNO_3$ مع 50.0 ml بتركيز 0.0800 M من $Na_2CO_3$ حسب المعادلة التالية:

$$NaCO_{3(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Ag_2CO_{3(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

***Solution:***

$$NaCO_{3(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Ag_2CO_{3(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$ M=

| | | |
|---|---|---|
| 0.08 M | M=0.2 M | m=?? |
| V=50 ml | V=25 ml | Mw=275.7 g/mol |
| =0.05 L | =0.025 L | |

بما أنه قد ورد بالسؤال معلومات تدل على عدد مولات إثنين من المواد المتفاعلة فيجب علينا تحديد العامل المحدد (limiting reactant) قبل الشروع بالحل

$$n_{Na_2CO_3} = M \times V$$

$$= 0.08 \times 0.05 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{4 \times 10^{-3}}{1} = 4 \times 10^{-3}$$

الأصغر (L.R)

$$n_{AgNO_3} = M \times V$$

$$= 0.2 \times 0.025 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$2 \text{ mol of } AgNO_3 \longrightarrow 1 \text{ mol of } Ag_2CO_3$

$5 \times 10^{-3} \text{ mol of } AgNO_3 \longrightarrow X \text{ mol of } Ag_2CO_3$

$$\Rightarrow n_{Ag_2CO_3} = \frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{Ag_2CO_3} = n \times Mw$$

$$= 2.5 \times 10^{-3} \times 275.7 = 0.69 \text{ g}$$

## أسئلة عامة على الوحدة

**Calculate the *mass of $SnCl_2$* contained in 3.50 L of 21.7 ppm $SnCl_2$ solution:**

a. $3.01 \times 10^{-3}$ g
b. $7.07 \times 10^{-3}$ g
c. $7.60 \times 10^{-2}$ g
d. $9.87 \times 10^{-2}$ g
e. 0.106 g

**The correct answer is (c)**

***Solution:***

$$ppm = \frac{\text{mass of SnCl2 (mg)}}{\text{Volume of solution (L)}}$$

$$21.7 = \frac{m}{3.5}$$

$$\Rightarrow m = 75.95\ mg = 0.07595\ g$$

$$= 7.6 \times 10^{-2}\ g$$

**Calculate pCl for a solution that is 0.040 M in HCl and 0.020 M on NaCl**

a. 1.22 b. 2.45 c. 3.78
d. 4.09 e. 1.0

**The correct answer is (a)**

***Solution:***

يوجد مصدرين لـــ $[Cl^-]$ وهما:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

0.04 M    0.04 M    0.04 M

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

0.02 M    0.02 M    0.02 M

$\Rightarrow [Cl^-]_{Total} = 0.04 + 0.02 = 0.06$

$\Rightarrow PCl = - \log [Cl^-]$
$= - \log 0.06 = 1.22$

**Seawater contains an average of 1.08 x $10^3$ ppm of $Na^+$. Calculate $[Na^+]$ in seawater (atomic mass of Na=23.0 amu).**

a. $3.50 \times 10^{-3}$ M
b. $6.20 \times 10^{-3}$ M
c. $9.00 \times 10^{-3}$ M
d. $2.60 \times 10^{-3}$ M
e. $4.70 \times 10^{-3}$ M

***Solution:***

$$1.08\times10^{3}\ \text{ppm}\xrightarrow{\text{تعني}}\frac{1.08\times10^{3}\ \text{mg Na}^{+}}{1\ \text{L solution}}$$

$$\Rightarrow m_{Na^+}=1.08\times10^{3}\ \text{mg}=1.08\ \text{g}$$

$$V=1\ \text{L}$$

$$\Rightarrow n_{Na^+}=\frac{m}{Mw}=\frac{1.08}{23}=0.0469\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow [Na^+]=\frac{n}{V}=\frac{0.0469}{1}=0.0469$$

$$\approx 4.7\times10^{-2}\ \text{M}$$

**5**

**A saturated aqueous solution of sodium chromate is 40.6% (w/w) $Na_2CrO_4$ (molar mass=162.0 g/mol) and has a specific gravity of 1.430.**
**Calculate the analytical molar concentration of $Na_2CrO_4$ in the solution.**

a. 1.05 M
b. 2.32 M
c. 3.58 M
d. 4.78 M
e. 5.88 M

**The correct answer is (c)**

***Solution:***

نستطيع استخدام القانون المباشر:

$$M = \frac{\% \times d \times 10}{Mw}$$
$$= \frac{40.6 \times 1.43 \times 10}{162} = 3.58\,M$$

**A method of analysis yields weights for gold that are low by 0.3 mg. this method is to be used for the analysis of ores that contain about 1.2% gold. What minimum sample weights should be taken if the relative error resulting from 0.3 mg loss is not exceed – 0.8%?**

a. 3 mg
b. 3 g
c. 6 g
d. 8 mg
e. 10 g

**<u>The correct answer is (a)</u>**

***Solution:***

$$\frac{-0.8}{100} = \frac{-0.3}{m_{gold}}$$
$$\Rightarrow m_{gold} = 37.5\,mg$$

$$100\,mg\ of\ ore \longrightarrow 1.2\,mg\ of\ gold$$
$$X\,mg\ of\ ore \longrightarrow 37.5\,mg\ of\ gold$$

$$\Rightarrow m_{ore} = 3125\,g = 3.125\,g \approx 3\,g$$

**Calculate the ppm of $Fe(3.1CN)_6^{-3}$ (211.9 g/mol) in a solution formed by dissolving 6.52 mg of $K_3Fe(CN)_6$ (329g/mol) in a 1.50 L water?**

a. 5.89 ppm
b. 150.1 ppm
c. 1.85 ppm
d. 1.32 ppm
e. 2.80 ppm

**The correct answer is (e)**

Solution:

$$m_{Fe(CN)_6^{-3}} = \frac{Mw(Fe(CN)_6^{-3})}{Mw(K_3Fe(CN)_6)} \times m_{K_3Fe(CN)_6}$$

$$= \frac{211.9}{329} \times 6.52 = 4.199\,mg$$

$$\Rightarrow ppm = \frac{4.199}{1.5} = 2.799 = 2.8\,ppm$$

**Two analysts presented the following data for Fe content in a certified sample containing 3.5% Fe**

| Analyst (I) Fe(%) | Analyst (II) Fe(%) |
|---|---|
| 3.4 | 2.6 |
| 3.8 | 3.5 |
| 3.1 | 3.9 |
| 2.9 | 3.1 |
| 3.9 | 3.0 |

**Answer there questions:**

**Calculate the standard deviation for the results presented by analyst (I)**

a. 0.38 b. 0.09 c. 0.16 d. 0.433 e. 0.25

**The correct answer is (d)**

**Calculate the relative precision for the data presented by analyst (II)**

a.12.7% b.8.9% c.11.1% d.4.33% e.15.43%

**The correct answer is (e)**

**calculate the relative error for the data presented by analyst (I)**

a. +2.9% b. -2.9% c.0.1% d. -2.28% e. +2.28%

**The correct answer is (d)**

**Calculate the molar concentration $NO_3^-$ in a solution that is 7.64 (%)(w/w) $Fe(NO_3)_3$ (241.8 g/mol) and has a density of 1.059 g/ml**

a. 0.094 M b. 0.44 M c. 1.00 M
d. 0.031 M e. 0.335M

**The correct answer is (c)**

**Calculate the p-value for $Cl^-$ in a solution that is 0.235 M in NaCl and 0.0345 M in $BaCl_2$:**

a. 2.06 b. 0.042 c. 0.069
d. 0.093 e. 1.03

**The correct answer is (e)**

21
**Calculate the equilibrium molar concentration of $K^+$ in a solution that was prepared by dissolving 615 mg of $K_3Fe(CN)_6$ (320 $g.mol^{-1}$) in 750 ml water.**

a. $3.5 \times 10^{-4}$ b. $1.52 \times 10^{-2}$
c. $2.59 \times 10^{-3}$ d. $1.87 \times 10^{-3}$
e. $7.48 \times 10^{-3}$

**The correct answer is (e)**

22
**A student wishes to prepare 750 ml that is 5.40 M in $H_3PO_4$ (98 $g.mol^{-1}$) from the concentrated solution that is 85% w/w and has a density of 1.60 g/ml. calculate the volume of concentrated $H_3PO_4$ required.**

a. 85.4 ml b. 101.3 ml c. 3.93 ml
d. 283.2 ml e. 13.86 ml

**The correct answer is (d)**

**The confidence interval is:**

a. an interval around the actual value bounded by $\pm\sigma$
b. an interval around the value bounded by $\pm 2\sigma$
c. the same as the confidence level
d. an interval around the experimental mean within which the true mean exists with a certain probability
e. an interval around the experimental mean within which the true mean exists with 100% probability.

**The correct answer is (d)**

d. هي فترة حول الوسط الحسابي للتجربة بحيث توجد فيها القيمة الصحيحة باحتمالية معينة.

**Calculate the number of mmoles of $KMnO_4$ dissolved in 50.0 mL of 24.1 ppm $KMnO_4$ solution (molar mass of $KMnO_4$ =158.0 g/mol)**

a. $7.63 \times 10^{-3}$ mmol
b. 13.91 mmol
c. $1.58 \times 10^{-3}$ mmol
d. 0.256 mmol
e. $1.32 \times 10^{-4}$ mmol

**The correct answer is (a)**

**Calculate PNa for a solution that is $5.1 \times 10^{-4}$ M NaCl and $5.0 \times 10^{-4}$ M $Na_2CO_3$**

a. 5.62
b. 4.71
c.3.27
d. 2.82
e. 2.30

**The correct answer is (d)**

**Exactly 3.4562 g of $K_4Fe(CN)_6$ (367.85 g/mol) is dissolved in 500.0 ml water, encircle the correct statement:**

a. the analytical molar concentration of $K_4Fe(CN)_6$ is $1.978 \times 10^{-3}$ M
b. the equilibrium molar concentration of $K^+$ is 70752 x $10^{-4}$ M
c. the equilibrium molar concentration of $Fe(CN)_6^{-4}$ is $1.978 \times 10^{-3}$ M
d. the $pK^+$ is 1.234
e. the $pFe(CN)_6^{-4}$ is 1.726

**The correct answer is (d)**

**Calculate PNa for a solution that is 5.1 x 10-4 M NaCl and $5.0 \times 10^{-4}$ M $Na_2CO_3$**

a. 5.62 b. 4.71 c. 3.27
d. 2.82 e. 2.30

**The correct answer is (d)**

**What is the species equilibrium molar concentration for iodic acid [$HIO_3$] in a solution that is labeled as 0.100 M $HIO_3$.**
**[$HIO_3$] is 30% ionized in this solution.**

a. 0.100 M b. 0.070 M c. 0.030 M
d. 1.0 x 10-7 M e. 1.0 x 10-13 M

**The correct answer is (b)**

# الوحـــــدة الثالـــثة
# Chapter Three

# الأخطـــــاء في التحليـــــل الكيميائـــي
# Errors in Chemical Analysis

إن عمليات التحليل تتضمن عمليان قياس متعددة كقياس الكتلة، الحجم، .... الخ، وهذه القياسات على الرغم من دقتها يبقى فيها مجال للشك (Uncertainty) وهدفنا في هذه الوحدة معرفة مصادر الأخطاء التي قد تسبب هذه الشك بالقياس وكيفية تقليلها ومعالجتها.

## بعض المصطلحات الهامة (Some Important Terms)

### *الوسط الحسابي (mean) (X):*

وقد نطلق عليه اسم معدل القراءات (average) ويساوي مجموع القراءات على عددها.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N}$$

### *الوسيط الحسابي (the median)*

هي القيمة الوسطى عند ترتيب قيم القراءات تصاعدياً في حال كان عدد القراءات فرديا " 3 ,5 ,7 ,9 ,......." ، أما إذا كان عدد القراءات زوجياً "2 , 4, 6, 8, 10,......." فإننا نأخذ الوسط الحسابي (mean) للقيمتين الواقعتين في المنتصف.

***Example:***
Calculate the mean and the median for these data (19.8, 19.5, 19.4, 20.3, 20.1, 19.6).

احسب الوسط والوسيط الحسابي للقيم التالية:
(19.8, 19.5, 19.4, 20.3, 20.1, 19.6)

***Solution:***

$$\text{a) mean } (\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^{N} Xi}{N}$$

$$= \frac{19.8 + 19.5 + 19.4 + 20.3 + 20.1 + 19.6}{6}$$

$$= 19.78 \approx 19.8$$

b) لحساب الوسيط الحسابي فإننا نقوم بترتيب القراءات السابقة تصاعدياً كالتالي:

19.4 19.5 19.6 19.8 20.1 20.3

بما أن عدد القراءات زوجي فإننا نأخذ الوسط الحسابي للقيمتين في المنتصف المشار إليهم سابقاً:

$$\text{median} = \frac{19.6 + 19.8}{2} = 19.7$$

ونلاحظ أن كل من قيمتي الوسط والوسيط الحسابي متقاربتين، وعند وجود عدد كبير جداً من القراءات فإن كلاً من الوسط والوسيط الحسابي متساويان من حيث القيمة، لكن عند وجود عدد قليل من القراءات فإن اختلافاً بسيطاً يحدث بينهما.

❖ ويمتلك الوسيط الحسابي (median) ميزة إضافية (advantage) عن الوسط الحسابي (mean) وهي عند وجود قيمة شاذة عن القراءات الموجودة (outlier) "بالطبع هذه القيمة تكون أكبر قيمة أو أصغر قيمة لأنها خارج حدود المعقول" فإن هذه القيمة تؤثر بشكل واضح على قيمة الوسط الحسابي (mean) لكنها لا تؤثر على قيمة الوسيط الحسابي (median).

The median is used advantageously when a set of data contains an outlier, a result that differs significantly from others in the set, an outlier can have a significant effect on the mean if the set but has no effect on the median.

## الدقة *(Precision)*

هي مدى تقارب القراءات (النتائج) التي يحصل عليها بنفس الطريقة ونفس الوقت.

The closeness of results that have been obtained in exactly the same way and the same time.

وسوف ندرس لاحقاً ثلاث مصطلحات تستخدم لوصف الدقة لمجموعة مـــن القراءات أو النتائج وهي:

Three terms are widely used to describe the precision of a set of replicate data.

١) الانحراف المعياري ((Standard deviation (S)).

٢) معامل التغيير ((Coefficient of variation (CV))

٣) الانحراف عن الوسط الحسابي ((Deviation from the mean (di))

ويكون هذا الانحراف بحساب القيمة المطلقة للفرق بين القيمة المعطاة (Xi) والوسط الحسابي (-X) كالتالي:

$$di = |X_i - \bar{X}|$$

## الصحة *(Accuracy)*

هي مدى تقارب القراءات أو القياسات من القيمة الصحيحة أو القيمة المقبولة.

The closeness of the measurement to the true or accepted value.

ونستطيع التعبير عنه بالخطأ المطلق أو النـــسبي ( absolute or relative (error

.

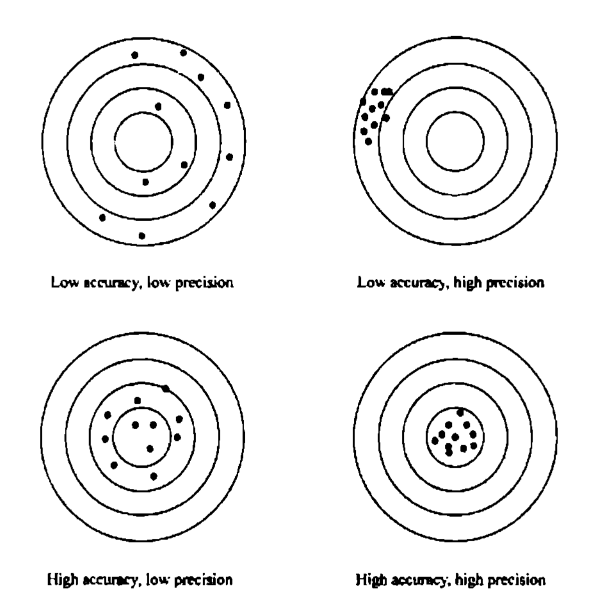
## Absolute Error (E)

هو الفرق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ويكون موجب (Positive) أو سالب (negative)

$E = X_i - X_t$

$X_i$ = measured value (القيمة المقاسة)

$X_t$ = true value (القيمة الحقيقية)




نلاحظ من خلال هذه الرسمات الفرق الواضـــح بـــين الدقـــة (Precision) والصحة (accuracy).

## Relative Error (Er) (الخطأ النسبي)

وهو الخطأ المطلق (absolute error) مقسوم على القيمة الحقيقية.

The absolute error divided by the true value.

ونستطيع التعبير عنه كنسبة مئوية (Percent) كالتالي:

$$Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100\%$$

أو بأجزاء من الألف (Parts Per thousand (ppt))

$$Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 1000$$

***Example:***

Xt = 20.0 Xi = 19.8

1) $E = Xi - Xt$
$= 19.8 - 20.0 = -0.2$

2)

$$Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100\%$$

$$= \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 100\% = -1\%$$

OR

$$Er = \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 1000 = -10 \text{ ppt}$$

## أنواع الأخطاء في البيانات التجريبية

## Types of Errors in Experimental data

الأخطاء التي تتعرض إليها القيم والنتائج في التجارب العملية متعددة وتنقسم إلى قسمين رئيسيين وهما:

١) أخطاء محددة أو نظامية

(Systematic or determinate error)

٢) أخطاء غير محددة أو عشوائية

(Random or indeterminate errors)

وسوف نقوم بدراستها بالتفصيل:

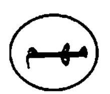
**A) الأخطاء المحددة أو النظامية**

**(Systematic or determinate errors)**

هي أخطاء نظامية تحدث بشكل متكرر ولها قيمة محددة وسبب معروف وتحدث بنفس الطريقة عند إعادة عمل التجربة.

Systematic errors have a definite value and assignable cause and are of the same magnitude for replicate measurements made in the same way.

وتكون هذه الأخطاء في إتجاه واحد (Bias) بحيث تكون سالبة (negative) إذا أدت إلى تقليل النتيجة، أو موجبة (Positive) إذا أدت إلى زيادة النتيجة.




❖ تؤثر بشكل مباشر على صحة النتائج

Affect the accuracy of results

ويوجد عدة مصادر لهذه الأخطاء النظامية ( Sources of systematic errors) وهي:

A) أخطاء آلية (Instrumental errors)

B) أخطاء الطريقة (method errors)

C) أخطاء شخصية (Personal errors)

وسوف نقوم بدراستها بالتفصيل:

**A) أخطاء آلية (Instrumental errors)**

كل أجهزة القياس المستخدمة هي مصدر للأخطاء النظامية

All measuring devices are potential sources of systematic errors.

ومن الأمثلة على هذه الأجهزة:

١. الماصة Pipet

٢. السحاحة buret

للتواصل مع المؤلف
0795306216

٣. القارورة الحجمية Volumetric flask

٤. المخبار المدرج Graduated cylinder

بحيث تعطي هذه الأجهزة حجم يختلف بشكل بسيط عن الحجم الحقيقي مـــن خلال التدريجات المبينه عليها.

May hold of deliver volumes slightly different from those indicated by their graduations.

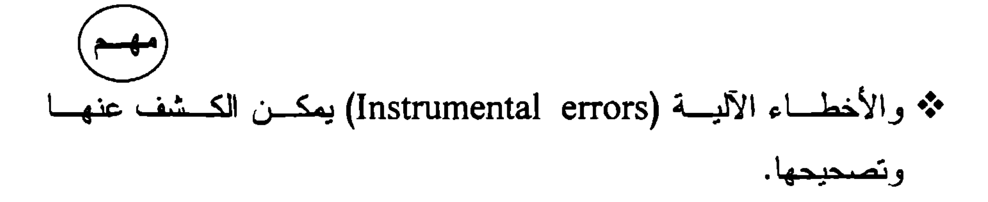
٥. الأدوات الكهربائية (Electronic instruments)

التغيير في درجات الحرارة يؤدي إلى تغيير في العناصر الكهربائيـــة وهـــذا يؤدي إلى حدوث خطأ.

Temperature changes cause variation in many electronic components, which can lead to drifts and error.

وبعض الأجهزة الكهربائية قد يحدث لها تشويش بسبب خطـــوط الكهربـــاء والطاقة.

Some instruments are susceptible to noise induces from the alternating current (ac) power lines.




❖ والأخطـــاء الآليـــة (Instrumental errors) يمكـــن الكـــشف عنهـــا وتصحيحها.

Errors of these types are detectable and correctable.

## B) أخطاء الطريقة (Method Errors)

هذه الأخطاء ناتجة عن الطريقة التحليلة المستخدمة ومنها.

١. بطأ بعض التفاعلات (Slowness of some reactions)

٢. عدم اكتمال بعض التفاعلات (Incompleteness of some species)

٣. عدم استقرار بعض الجزيئات (instability of some species)

٤. عـدم اختـصاصية معظـم المحاليـل ( non specificity of most (reagents

٥. احتمالية تفاعلات جانبي (Possible occurrence of side reactions)

ومن الأمثلة المشهورة على خطأ الطريقة هي إضافة كمية إضافية صـغيرة عند عمل المعايرة الحجمية من المحلول المعـاير (titrant) لتغييـر لـون الكاشف.

A common method in volumetric analysis results from the small excess of reagent required to cause an indicator to undergo the color changes.

❖ ويكون خطأ الطريقة من أصعب الأخطاء المظامية من حيث الكشف عنه وتصحيحه.

Method errors are usually the most difficult to identify and correct.

### C) الأخطاء الشخصية (Personal errors)

معظم القياسات تحتاج إلى تقييم وحكم شخصي
Many measurements require personal judgment

وقد ينتاب هذا الحكم الزلل والخطأ في كثير من الأحيـــان ومـــن هــذه القايسات التي قد تتطلب حكماً شخصياً هي:

١. تحديد موقع المؤشر بين تدريجين.
Estimating the position of a pointer between two scale divisions.

٢. تغيير لون المحلول عند نقطة النهاية في عملية المعايرة.
The color of a solution at the end point in a titration.

٣. قياس مستوى السائل بالماصة أو السحاحة.
The level of a liquid with respect to a graduation in a pipet or buret.

ونستطيع التقليل والتخلص من هذا النوع من الأخطاء عن طريق زيـــادة الانتباه وإعادة القراءة أكثر من مرة.

## تأثيـــر الأخطـــاء النظاميـــة علـــى النتائـــج التحليلـــة

## The effect of systematic errors on analytical results

يوجد نوعين من الأخطاء التي قد تنجم عن مصادر الأخطاء النظامية وهي:

١) أخطاء ثابتة (Constant errors)

٢) أخطاء طردية (Proportional errors)

### ١) الأخطاء الثابتة (Constant errors)

هي أخطاء لا تعتمد على حجم العينة المراد تحليلها

Independent if the size on the sample being analyzed

ويزداد تأثير هذه الأخطاء بنقصان حجم العينة المراد تحليلها.

Becomes more serious as the size of the quantity measured decrease.

وبذلك نستطيع التقليل من تأثير هذا الخطأ بزيادة حجـــم العينـــة المـــراد تحليلها.

وأحد الأمثلة على هذا النوع من الأخطاء هي تأثير كمية الراسب المفقودة بسبب ذوبانها بالمحلول في عمليات التحليل الوزني.

The effect of solubility losses on the results of a gravimetric analysis.

وسوف أذكر مثال لتوضيح تأثير هذا الخطأ

***Example:***
Supose that 0.50 mg of precipitate is lost as a result of being washed with 200 mL of wash liquid. If the precipitate weights 500 mg, the relative error due to solubility lost is – (0.50/500) x 100% = - 0.1% Loss of the same quantity from 50 mg precipitate results in a relative error of - 0.1%.

افترض أنه يوجد لدينا (0.5 mg) من الراسب فقد نتيجـــة غـسل الراســب بمحلول غسيل بحجم (200 ml)، فإذا كان وزن الراسب يساوي (500 mg) فإن نسبة الخطأ الناتج عن فقدان جزء من الراسب في عملية الذوبان هي:

$$-\frac{0.50}{500}\times 100\% = -0.1\%$$

**سبب الاشارة السالبة هو الخسارة**

وإذا كانت نفس الكمية المفقودة من راسب وزنه (50 mg) فسوف ينتج خطأ نسبي مقداره:

$$-\frac{0.50}{50}\times 100\% = -1.0\%$$

❖ نلاحظ أنه مع ازدياد حجم العينة قلت نسبة الخطأ.

❖ عزيزي الطالب ميّز بين كمية الخطأ ونسبة الخطأ، في السؤال السابق كانت كمية الخطأ ثابتة أما نسبة الخطأ متغيرة.

## ٢) الأخطاء الطردية (Proportional errors)

هذه الأخطاء تتناسب طردياً مع حجم العينة فهي تزداد بزيادتها وتنقص بنقصانها.

Proportional errors decrease or increase in proportion to the size of the sample.

ومن الأمثلة عليها هو وجود بعض الشوائب الملوثة للعينة.

Presence of interfercing contaminate in the sample.

وهنا تكون نسبة الخطأ ثابتة مع تغيير حجم العينة.

## الكشف عن الأخطاء الآلية والأخطاء الشخصية

## Detection of systematic instrumental and personal errors.

بعض الأخطاء النظامية الآلية نستطيع إيجادها وتصحيحها بمعايرة الجهاز "ضبطه".

Some systematic instrument errors can be found and corrected by calibration.

ومعظم الأخطاء الشخصية نستطيع التقليل منها بالانتباه والتقييم الذاتي للمحلل.

Most personal errors can be minimized by care and self discipline.

## الكشف عن أخطاء الطريقة النظامية

## Detetction of systematic method errors

لمعرفة وتقليل أخطاء الطريقة حسب النقاط التالية "سوف أقوم بذكرها فقط دون الشرح للتسهيل على طلابنا الأعزاء"

١. تحليل عينات معيارية (analysis of standard samples)
٢. التحليل المستقل (Independent analysis)
٣. تحديد الخوالي (Blank Dtermination)

## بعض المصطلحات الهامة:

### الخوالي (Blank)

هو محلول يحتوي المذيب وجميع عناصر المحلول ما عـــدا المـــادة المـــراد تحليلها.

It contains the reagents and solvents used in determination, but no analyte often.

### محتوى (matrix)

هو جميع عناصر العينة

Refres to the collection of all the constituents in the sample.

## أسئلة عامة على الوحدة

**The type of errors that can be detected by hanging the sample size is:**

a. proportional determination errors.
b. constant determinate errors.
c. Indeterminate errors.
d. Gross errors.
e. All of the above

**The correct answer is (b)**

# الوحـــدة الرابعـــة
# Chapter Four

# الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية
# Random Errors in Chemical Analysis

## الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية
## Random Errors in Chemical Analysis

هي أخطاء عشوائية وغير محددة موجودة في جميع القياسات ولا نستطيع حذفها بشكل نهائي وهي مصدر عدم الدقة في القياسات، ويكون لها العديد من المصادر مجهولة الهوية ويستحيل قياسها منفردة لأنها صغيرة جداً ونقوم بتقييمها ومعالجتها بطرق إحصائية.

Random or indeterminate errors exist in every measurement, they can never be totally eliminated and are often the major source of uncertainty in a determination random errors are caused by the many uncontrollable variables, it is usually impossible to measure them because most are so small that they cannot be detected individually, we use stastical methods to treat it.

### مصادر الأخطاء العشوائية (Random errors sources)

دائماً يكون الخطأ العشوائي صغير وغير قابل للكشف "small and undetectable" لكن عند وجود أكثر من خطأ عشوائي فهذا يؤدي إلى عدم دقة في القراءة قابلة للكشف "Produce a detectable random error".

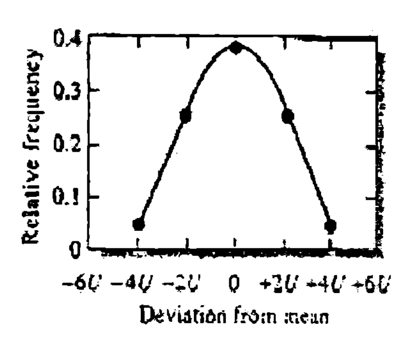
ولتوضيح هذه الفكرة بشكل أفضل، سوف نفترض أنه يوجد أربعـــة أخطـــاء عشوائية متساوية القيمة وهي ($U_1$, $U_2$, $U_3$, $U_4$) وقد تعطي هذه القـــراءات قيمة أعلى من القيمة المطلوبة وبـــذلك تكـــون (U+) أو أقـــل مـــن القيمـــة المطلوبة، وبذلك تكون (U-).

وهذا الجدول يمثل جميع الاحتمالات الممكنة ونسب حدوثها.

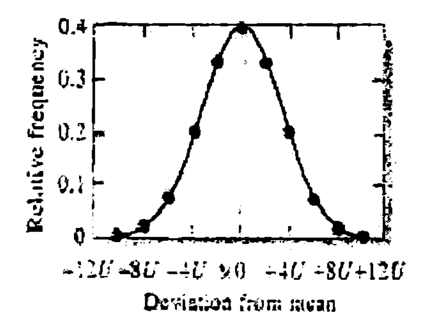
***Possible Combinations of four Equal-Sized Uncertaintis***

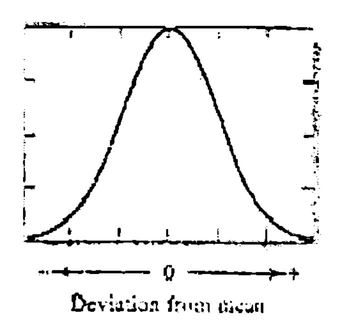
| *Combinations of Uncertainties* | *Magnitude Of Random Error* | *Number of Combinations* | *Relative Frequency* |
|---|---|---|---|
| $+U_1+U_2+U_3+U_4$<br>$-U_1+U_2+U_3+U_4$<br>$+U_1-U_2+U_3+U_4$ | + 4U | 1 | 1/16 = 0.0625 |
| $+U_1+U_2-U_3+U_4$<br>$+U_1+U_2+U_3-U_4$<br>$-U_1-U_2+U_3+U_4$<br>$+U_1+U_2-U_3-U_4$<br>$+U_1-U_2+U_3-U_4$ | + 2U | 4 | 4/16 = 0.250 |
| $-U_1+U_2-U_3+U_4$<br>$-U_1+U_2+U_3-U_4$<br>$+U_1-U_2-U_3+U_4$<br>$+U_1-U_2-U_3-U_4$<br>$-U_1+U_2-U_3-U_4$ | 0 | 6 | 6/16 = 0.375 |
| $-U_1-U_2+U_3-U_4$<br>$-U_1-U_2-U_3+U_4$ | - 2U | 4 | 4/16 = 0.250 |
| $-U_1-U_2-U_3-U_4$ | - 4U | 1 | 1/16 = 0.0625 |

ومن خلال هذا الجدول نستطيع الحصول على هذا الرسم البياني والذي نطلق عليه اسم (منحنى الخطأ الطبيعي normal error curve or منحنى غاوس (Gaussian curve




وكلما زاد عدد الأخطاء (Random errors) أصبحت الرسمة أكثر إتضاحاً.




ونستطيع تعريف منحنى غـــاوس (Gaussian curve) أو منحنــــى الخطـــأ الطبيعي (normal error curve) على أنه منحنى يمثـــل توزيـــع متمـاثـــل للبيانات حول الوسط الحسابي عند وجود عدد غير محدود من البيانات.

A curve that shows the symmetrical distribution of data around the mean of an infinite set of data.

## المعالجة الإحصائية للأخطاء العشوائية

## Statistical Treatment of random errors

عن طريق الطرق الإحصائية التي سنتعلمها لاحقاً، بالإمكان تحديـد درجـة الثقة للبيانات والمقارنة بين بعضها البعض من حيث دقتها، والحكـم علـى القراءات والتخلص من الشاذ منها.

ولكن هذه الطرق لا تستطيع التخلص من الأخطاء العشوائية وإنتاج بيانـات أفضل.

## جمهور البيانات وعالم البيانات

## Population and sample of data

عند إجراء المعالجة الإحصائية فلابد من وجود مجموعة من البيانات (Data) للتعامل معها.

وكلما زاد عدد هذه البيانات كلما كانت النتائج أفضل.

ويوجد نوعين من البيانات المتعامل معها.

**١. جمهور البيانات (Population of Data)**

ونطلق هذا الاسم عند وجود عدد كبير من البيانات "عادة يكون أكثر من 20" ومن خلال هذا العدد الكبير فإننا نستطيع الحصول علـى المعـايير الإحصائية التالية:

A) الوسط الحساب الجماهيري (μ) Population mean

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} \qquad "N > 20"$$

وقد نطلق عليه أيضاً اسم الوسط الحسابي الحقيقي

N = عدد البيانات.

B) الإنحراف المعيـــاري الجمـــاهيري (σ) Population standard deviation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(Xi - \mu)^2}{N}}$$

ومن خلال هذا الانحراف المعياري نـــستطيع الحكـــم علـــى دقـــة (Precision) البيانات الموجودة.

C) عينة البيانات Sample of Data

في معظم التجارب والقياسات لا نستطيع تـــوفير عـــدد كبيـــر مـــن البيانات، لكننا نقوم بالحصول على عدد قليـــل مـــن هـــذه البيانـــات (> 20) مع مراعاة تعديل المعايير الاحصائية لتتلاءم مع هذا العـــدد الصغير من البيانات.

والمعايير الاحصائية التي نستطيع الحصول عليها من عينة البيانات كما فعلنا سابقاً مع جمهور البيانات وهي:

١. الوسط الحسابي للعينة ($X^{-}$) sample mean

$$Xi = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} \qquad "N < 20"$$

٢. الانحراف المعياري للعينة (S) Sample standard deviation

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(Xi - X^{-})^2}{N-1}}$$

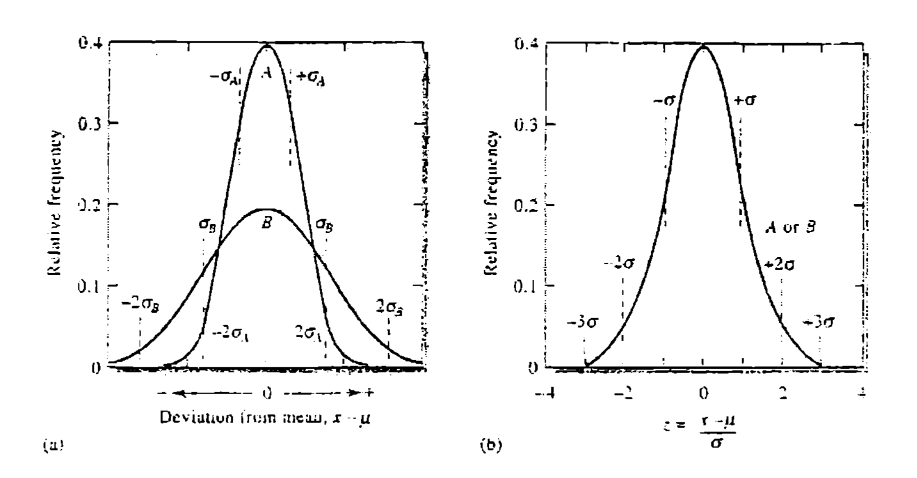
وبالأمكان أيضاً استخدام هذا القانون:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} Xi^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} Xi}{N}\right)^2}{N-1}}$$

| وهذا القانون يسهل على الطلاب الحساب بالآلة الحاسبة (Calculator) |
|---|

N-1= وهو ما نطلق عليه اسم عدد درجات الحرية ( number of degrees of freedom)

❖ وكلما زاد عدد البيانات فإن ($X^-$) تقترب من ($\mu$) و (S) تقترب من ($\sigma$) والرسمات التالية توضح هذه النقطة




❖ كل حساباتنا في هذا الجزء من المادة سوف تعتمد على ($S, X^-$) ولـــيس على ($\sigma,\mu$)

***Example:***

The following results were obtained in the replicate determination of the lead content of a blood samole 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 and 0.760 ppm Pb.Calculate the mean and the standard deviation of this set of data.

في البيانات التالية قمنا بتحديد تركيز الرصاص في عينـات للدم وكانـت كالتـالي (ppm Pb) 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 , 0.760 احسـب الوسـط الحسابي والانحـراف المعياري لهذه المجموعة من البيانات

| *Sample* | *Xi* | $Xi^2$ |
|---|---|---|
| 1 | 0.752 | 0.565504 |
| 2 | 0.756 | 0.571536 |
| 3 | 0.752 | 0.565504 |
| 4 | 0.751 | 0.564001 |
| 5 | 0.760 | 0.577611 |
| | $\sum Xi = 3.771$ | $\sum Xi^2 = 2.844145$ |

***Solution:***

بما أنه يوجد لدينا عدد صغير من البيانات (< 20) فإننا سنقوم بحساب ( σ, $X^-$)

$$a)\ X^- = \frac{0.752 + 0.756 + 0.752 + 0.751 + 0.760}{5} = 0.754\ \text{ppm}$$

b)

لحساب (S) لابد من عمل الجدول التالي لتسهيل عملية الحل:

| *Xi* | $(Xi - X^-)$ | $(Xi - X^-)^2$ |
|---|---|---|
| 0.752 | $-2 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-6}$ |
| 0.756 | $2 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-6}$ |
| 0.752 | $-2 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-6}$ |
| 0.751 | $-3 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-6}$ |
| 0.760 | $6 \times 10^{-3}$ | $3.6 \times 10^{-5}$ |
| $X^- = 0.754$ | | $\sum_{i=1}^{N}(Xi - X^-)^2 = 5.7 \times 10^{-5}$ |

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(Xi - X\text{-})^2}{N - 1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{5.7 \times 10^{-5}}{(5 - 1)}} = 0.00377 \text{ ppm}$$

$$\approx 0.004 \text{ ppm}$$

لتتوافق مع الأرقام العشرية للقراءات
وهي ثلاث أرقام بعد الفاصلة العشرية

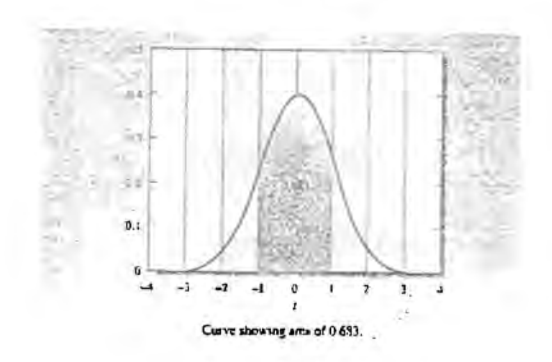
## مميـــزات منحنـــى غـــاوس Properties of Gaussian Curve

١. يتميز المنحنى بنقطة قصوى (maximum) تمتلك أكبر عـــدد مـــن البيانات ويكون الخطأ عندها يساوي صفر.

٢. تماثل المنحنى (symmetry) حول هذه النقطة بحيث يكون الجـــزء الأيمن للمنحنى مشابه للجزء الأيسر.

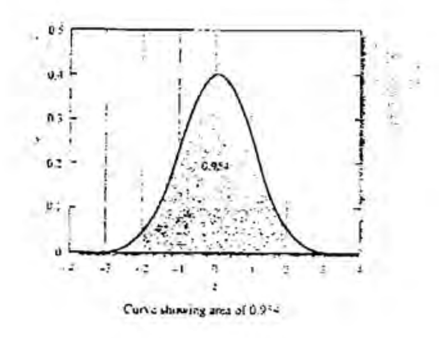
٣. كلما زادت كمية الخطأ بالاتجاه الموجب أو السالب فإن عدد البيانات يكون صغير جداً "تناقص أسي"

❖ إذا أخذنا المنطقة المحصورة بين ($\pm\sigma$) تحت منحنى غاوس نلاحظ أنهـــا تمثل ما نسبته 68.3% أي أن نسبة وجود القيمة الحقيقية في هذه الفترة هو 68.3%.



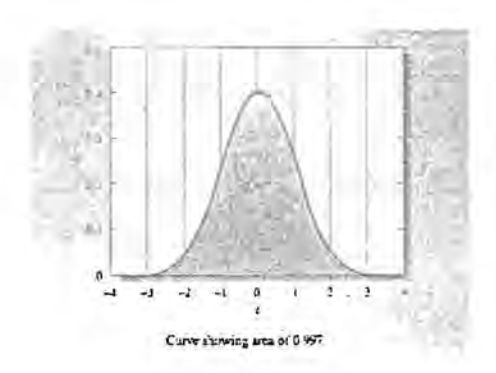
Curve showing area of 0.683.

ولو أخذنا المنطقة المحصورة (26 ±) تحت منحنى غاوس نلاحظ أنها تمثل ما نسبته 95.5%، أي أن نسبة وجود القيمة الحقيقة في هــذه الفتــرة هــو 95.5%.



Curve showing area of 0.954

و(36 ±) تمثل ما نسبته 99.7% وهكذا



Curve showing area of 0.997

نلاحظ أن تأثير الزيادة في قيمة (σ) لم يعد له تأثير كبير من حيث الزيادة في المساحة تحت المنحنى (area under the curve).

## الانحراف المعياري التجميعي

## Pooled Standard Deviation ($S_{pooled}$)

نعلم أنه كلما زادت عدد البيانات فإن قيمة (S) تقترب من (σ) وبذلك تكون القيمة أدق.

لكن أخذ عدد كبير من العينات يكون فيه مشقة في معظم الأحيان، لذلك سوف نقوم بحساب الانحراف المعياري التجميعي ($S_{pooled}$) والذي يتساوى في قيمته مع (σ) تقريباً.

وذلك بأخذ مجموعة من العينات وحساب الوسط الحسابي لكل واحدة منهم، ثم إيجاد مجموع الفرق التربيعي للبيانات والوسط الحسابي والتعويض في هذه المعادلة

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N1}(X_i - \overline{X_1})^2 + \sum_{j=1}^{N2}(X_j - \overline{X_2})^2 + \sum_{k=1}^{N3}(X_k - \overline{X_3})^2 + \ldots}{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots\ldots\ldots N_t}}$$

$N_3$, $N_2$, $N_1$ تمثل عدد بيانات المجموعة الأولى والثانيـة والثالثة وهكذا، ($N_t$) تمثل عدد المجموعات.

***Example:*** مـهـم

Calculate a poold estimate of the standard deviation for the method:

| Time | Glucose Concentration, mg/L | Mean Glucose, mg/L $\bar{X}$ | Sum of Squares of Deviation from mean $\sum_{i=1}^{N}(Xi - \bar{X})^2$ | Standard Deviation |
|---|---|---|---|---|
| Month 1 | 1108, 1122, 1075, 1099, 1115, 1083, 1100 | 1100.3 | 1687.43 | 16.8 |
| Month 2 | 992, 975, 1022, 1001, 991 | 996.2 | 1182.80 | 17.2 |
| Month 3 | 788, 805, 779, 822, 800 | 798.8 | 1086.80 | 16.5 |
| Month 4 | 799, 745 , 750, 774, 777, 800, 758 | 771.9 | 2950.86 | 22.2 |

احسب الانحراف المعياري التجميعي لمجموعة الأرقام التالي وحدد الانحراف المعياري لهذه الطريقة.

***Solution:***

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{1687.43 + 1182.80 + 1086.80 + 2950.86}{7 + 5 + 5 + 7 - 4}}$$

$$S_{pooled} = 18.58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

**تفاوت البيانات و القياسات الأخرى للدقة**

**Variance and other measure of precision**

كما مرّ معنا سابقاً فإن الإنحراف المعياري (S) يستخدم للتعبير عن مدى دقة البيانات (Precision) والآن سوف أذكر ثلاث مصطلحات أخرى للتعبير عن الدقة وهي:

**١. تفاوت البيانات (Variance)**

$$\text{Variance} = S^2 = \frac{\sum_{i-1}^{N}(Xi - X^{-})^2}{N - 1}$$

حفظ

والفائدة من استخدام ($S^2$) بدل (S) هو أن الـ variance تجميعي في كثير من الحالات.

The advatntage of using variance is that are additive in many situations.

٢. الانحراف المعياري النسبي

**Relative standard deviation (Sr) (RSD)**

$$RSD = S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$




ونستطيع جعله بوحدة جزء بالألف (ppt) وذلك بضربه بـ 1000

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 1000 \quad ppt$$

٣. معامل التغيير (CV)

**Cofficient of variation**

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

❖ يوجد مصطلح سوف نحتاجه في كثير من الحالات وهو ما نطلق عليه إتساع البيانات (spreed or range) أو مدى البيانات والذي يزمر له بالرمز (w) ويكون الفرق بين أكبر وأصغر قيمة في النتائج.

***Example:***

For the set of data with (S=0.0038) and ($\bar{X}$=0.754) for these data (0.752, 0.756, 0.752, 0.751, 0.760). Calculate:

a) The variance
b) the relative standard deviation in parts per thousand
c) the coeffient of variation
d) the spread

***Solution:***

a) $S^2 = (0.0038)^2 = 1.4 \times 10^{-5}$

b) $RSD = \frac{0.0038}{0.0754} \times 1000 = 5.0\,ppt$

c) $CV = \frac{0.0038}{0.754} \times 100\% = 0.50\%$

d) $w = 0.760 - 0.751 = 0.009\,ppm$

## الأرقام المعنوية والحسابات المتعلقة بها
## "Significant figures and calculations"

**الأرقام المعنوية (Significant figures) (SF):**

كيفية حساب الأرقام المعنوية لعدد:

١) الأرقام "عدا الصفر" تحسب كأرقام معنوية "...... ,1, 2, 3".

٢) الأصفار على يسار العدد لا تحسب.

***Example:***

a) 0.0003

(1 SF)

b) 0.042

(2 SF)

٣) الأصفار على يمين العدد وبين الأعداد تحسب.

***Example:***

a) 0.300

(3 SF)

b) 0.4020

(4 SF)

٤) القوى ($10^x$) لا تدخل في حسابات الـــ SF.

***Example:***

a) $3.6 \times 10^7$

(2 SF)

b) $4.00 \times 10^{-4}$

(3 SF)

**Sample exercise:**

Give the no. of significant figures for each of the following results?

أعط عدد الأرقام المعنوية لكل من النتائج التالية؟

a) 0.0105 b) 0.050080 c) $8.050 \times 10^{-3}$

***Solution:***

a) 0.0105 — 3 SF (105)

b) 0.050080 — 5 SF (50080)

c) $8.050 \times 10^{-3}$ — 4 SF (8.050)

***Example:***

The number of significant figures in the measurement 0.0023010

a) 3 b) 4 c) 6 **d) 5** e) 7

**Solution:**

الاصفار على يسار العدد لا تحسب

0.00<u>23010</u>

5 significant figures

***Example:***

How many significant figures are thee in 0.04803

a) 6 **b) 4** c) 7 d) 5 e) 8

***Solution:***

0.04803

Significant figures = 4 الاصفار على يسار العدد لا تحسب

***Example:***

The number of significant figures in the measurement 0.002030 is:

a) 8 b) 6 **c) 4** d) 7 e) 5

***Solution:***

0.002030
no. of significant figures = 4

***Example:***
The correct number of significant figures in the measurement (0.02060400) is:

a) 4 b) 3 c) 6 d) 5 **e) 7**

***Solution:***

0.02060400
no. of significant figures = 7.

***Example:***

The number of significant figures in the following number 103.00100 is:

a) 6 | **b) 8** | c) 7 | d) 4 | e) 5

***Solution:***

<u>103.00100</u>

No. of significant figures = 8

## (d) "No. of Decimals" الأرقام العشرية

هي الأرقام التي تقع بعد الفاصلة العشرية (Decimal point) مهما كانت هذه الأرقام.

***Example:***

a) 0.<u>030</u>

d = 3

b) 36.<u>2</u>

d = 1

c) 42

d = 0

d) $3.6 \times 10^{-4}$

= 0.<u>00036</u>

d = 5

↑

يجب تحويل القوى إلى عدد عشري وذلك بتحريك النقطة العشرية ٤ خانات إلى اليسار

## عملية التقريب:

١) إذا جاء بعد الرقم المطلوب عدد أكبر من ٥ نقوم بزيادة واحد للرقم.

***Example:***

a) 2.5 = 2.4 6

b) 0.004 = 0.003 7

٢) إذا جاء بعد الرقم المطلوب أقل من ٥ يبقى الرقم كما هو

***Example:***

a) 32.6 = 32.6 4

b) 0.472 = 0.472 4

٣) إذا جاء بعد الرقم المطلوب، الرقم (٥) فإننا ننظر إلى الرقم الذي يأتي بعد الـــ (٥) فإذا كان:

A) فردي (odd) يبقى الرقم كما هو:

3.4 = 3.453
0.02 = 0.0257

B) زوجي (even) نضيف عدد واحد للرقم

11.7 = 11.652
0.5 = 0.458

## الحسابات (Calculations):

١) في عمليتي الجمع والطرح نركز على الأرقام العشرية "Decimal no." بحيث تكون الأرقام العشرية للجواب مساوية لأقل رقم عشري بالحسابات بعد عملية التقريب.

***Example:***

a) $3.\underline{67} - 2.\underline{8} = 0.\underline{8}7 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 0.9$

d=2    d=1    d=1

b) $32 + 4.\underline{74} = 36.74 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 37$

d=0    d=2    d=0

c) $2.\underline{74} + 3.\underline{1} - 1.\underline{682} = 4.\underline{1}58 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 4.2$

d=2    d=1    d=3    d=1

٢) في عمليتي الضرب والقسمة يكون الـ (SF) للجواب مساوياً لأقل (SF) بالحسابات "بعد عملية التقريب"

***Example:***

a) $\underline{3.6} \times \underline{0.241} = \underline{0.86}76 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 0.87$

sf=2    sf = 3    sf=2

b) $\dfrac{0.0\overset{sf=3}{\overline{821}} \times 0.\overset{sf=2}{\overline{63}}}{0.0\underset{sf=1}{\underline{2}}} = 0.\underline{2}5861 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 0.3$

sf=1

٣) إذا وجدت أقواس بالحسابات يجب فك الأقواس بحل ما بداخلها.

***Example:***

$$\frac{(8.26-0.3)\,(3.10+2.237)}{0.64}$$

***Solution:***

نقوم بفك ما بداخل الأقواس أولاً.

a) $8.\underline{26} \quad - \quad 0.\underline{3} \quad = \quad 7.\underline{9}6 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 8.0$

d=2 d=1 d=1

b) $3.\underline{10} \quad + \quad 2.\underline{237} = \quad 5.\underline{33}7 \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 5.34$

d=2 d=3 d=2

c) $\dfrac{\underset{sf=2}{8.0} \times \underset{sf=3}{5.34}}{\underset{sf=2}{0.64}} \quad = \quad \underset{sf=2}{\underline{66}.75} \quad = 67$

***Example***:

$$\frac{(5-3.67)\quad(0.03+0.4)}{2.612\times10^{-4}}$$

***Solution***:

a) $\underline{5}$ - $3.\underline{67}$ = $1.33$ $\xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}}$ $= 1$

d=0 d=2 d=0

b) $0.\underline{03}$ + $0.\underline{4}$ = $0.\underline{4}3$ $\xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}}$ $= 0.4$

d=2 d=1 d=1

c) $\dfrac{\overset{\underline{sf=1}}{1}\times\overset{\underline{sf=1}}{0.4}}{2.612\times10^{-4}} = \underset{sf=1}{1.531\times10^{3}}\xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} 2\times10^{3}$

***Example***:

Perform the following calculation and give the answer rounded to the correct number of significant figures:

$$(13.31 + 1.35)\times 6.525$$

a) 95.6565  b) 95.657  **c) 95.66**  d) 85.7  e) 96

***Solution:***

نقوم بحل السؤال على خطوتين

A) $13.\underline{31}$ + $1.\underline{35}$ = $14.\underline{66}$

2 decimal  2 decimal  2 decimal (نأخذ الاقل)

B) $\underline{14.66}$ × $\underline{6.525}$ = (نأخذ الاقل) $\underline{95.6565}$

4 sf 4 sf

(بعد التقريب) = 95.66

***Example*:**
Perform the following calculation and report the answer to the correct number of significant figures:

$$0.3620\ (12.311 + 62.11)$$

a) 26.9 b) 34.2 c) 27 **d) 26.94** e) 26.936

***Solution*:**

نقوم بهذه العملية على خطوتين

0.3620 (12.311+62.11)

a) $12.\underline{311}$ + $62.\underline{11}$ = $74.\underline{421}$

3 decimal 2 decimal بعد التقريب

= $74.\underline{42}$

2 decimal

b) $0.\underline{3620} \times \underline{74.42} = \underline{26.94}04$

4 sf 4 sf بعد التقريب (نأخذ الاقل)

= 26.94

***Example*:**
Perform the following calculation and give the answer rounded to the proper number of significant figures:

$$\frac{119.36-111.2}{6.46}=$$

a) 1.26  b) 1.2  c) 1.263  d) 1.2632  **e) 1.3**

***Solution*:**

$$\frac{119.36-111.2}{6.46}$$

a) 119.36 - 111.2 = $\underline{8.1}6$ ≈ 8.2

2 decimal  1 decimal  1 decimal

نأخذ الأصغر

b) $\frac{8.2}{6.46} = 1.269 \approx 1.3$

8.2 → 2 sf; 6.46 → 3 sf; 1.3 → 2 sf

***Example*:**
Carry out the following computation and report the answer to the correct number of significant figures 2.58 (3 + 9.126)
a) 30.960  b) 30.9  **c) 31**  d) 30.96  e) 31.0

***Solution:***

$2.58 \times (3 + 9.126)$

a) $\underline{3} \quad + \underline{9.126} \quad = \underline{12}.126$

zero decimal    3 decimals

نأخذ الأصغر     $\approx \underline{12} \rightarrow$ zero decimal

b) $\underline{2.58} \quad \times \quad 12 \quad = 30.96$

3 sf     2sf     بعد التقريب

$\approx 31$

2sf

## الأرقام المعنوية في اللوغاريتمات وعكس اللوغاريتمات

## Significant figures in logarithms and anti logarithms

١. يجب أن يكون عدد الارقام المعنوية (sf) للأرقام داخل اللوغاريتم مساوياً للأرقام العشرية (d) في الجواب

In a logarithms of a number, keep as many digits to the right of thr decimal point as there are significant figures in the original number.

***Example:***

Log $\underline{3.21} \times 10^3 = 3.\underline{506}51 \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} 3.506$

Sf=3 d=3

Log $\underline{2.000} \times 10^{-5} = -4.\underline{6989}7 \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} 4.6990$

Sf=4 d=4

٢. في حالة عكس اللوغاريتم، يكون عدد الأرقام المعنوية (sf) للجواب مساوياً لعدد الأرقام العشرية (d) داخل عكس اللوغاريتم.

In anti logarithm of a number, keep as many digits as there are digits to the right of the decimal point in the original number.

***Example:***

Anti log $16.\underline{71} = \underline{5.1}286 \times 10^{16} \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} 5.1 \times 10^{16}$

d=2 sf=2

***Example:***

Anti log $3.\underline{416} = \underline{2.60}62 \times 10^3 \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} 2.61 \times 10^3$

d=3 sf=3

***Example:***

Round the following answers so that only significant digits are retained:

(a) log $4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400$

(b) antilog $12.5 = 3.162277 \times 10^{12}$

***Solution:***

(a)

$\log \underline{4.000} \times 10^{-5} = -4.\underline{3979}400 \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} -4.3979$

sf=4 d=4

(b)

$\text{Anti} \log 12.\underline{5} = \underline{3}.162277 \times 10^{12} \xrightarrow{\text{بعد التقريب}} 3 \times 10^{12}$

d=1 sf=4

## الانحـــراف المعـــياري للنتائـــج الحسابيـــة

## Standard Deviation of calculated results

في حال إجراء عمليات حسابية لمجموعة من القيم التـــي تمتلـــك إنحـــرف معياري (S) فلابد من معرفة الانحراف المعياري لنتيجة تلـــك الحـــسابات، وطريقة إيجاد هذا الانحراف تعتمد على نوع العملية الحسابية التي قمنا بهـــا وسوف أذكرها بالترتيب.

للتواصل مع المؤلف
0795306216

## (١) الانحراف المعياري للجمع والطرح

**Standard deviation of a sum or difference**

$y = a\ (\pm S_a) + b\ (\pm S_b) - c\ (\pm S_c)$

$$\Rightarrow \boxed{Sy = \sqrt{S_a^{\ 2} + S_b^{\ 2} + S_c^{\ 2}}}$$

حفظ

***Example:***

$y = 0.50\ (\pm 0.02) + 4.10\ (\pm 0.03) - 1.97\ (\pm 0.05)$
$y = 2.63\ (\pm\ 5y)$

| لاحظ عزيزي الطالب أن عدد الأرقام العشرية للإنحراف المعياري يجب أن يكون مساوياً له في القيمة المعطاة<br><br>Example:<br>4.10 (±0.03)<br>↖ ↖<br>d=2 d=2 |
|---|

$$Sy = \sqrt{(S_a)^2 + (S_b)^2 + (S_c^{\ 2})}$$

$$Sy = \sqrt{(0.02)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2}$$

$$= 0.0616 \approx 0.06$$

↖ $d = 2$

$\Rightarrow 2.63\ (\pm\ 0.06)$

## (٢) الانحراف المعياري للضرب أو القسمة

## Standard deviation of a Product or Quotient

$$y = \frac{a(\pm S_a) \times b(\pm S_b)}{c(\pm S_c)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Sy}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}}$$




*Example:*

$$\frac{4.10(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{1.97(\pm 0.04)} = 0.010406(\pm Sy)$$

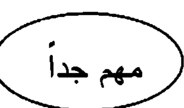
$$\Rightarrow \frac{Sy}{0.010406} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.97}\right)^2}$$

$$\Rightarrow Sy = 0.000301$$

$$\Rightarrow 0.010406(\pm 0.000301)$$

*Example:*

Calculate the standard deviation of the result of:




$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

***Solution:***

نقوم بحل مافي داخل الأقواس أولاً

a) $14.3(\pm 0.2)\ -11.6(\pm 0.2) = 2.7(\pm ?)$

بما أنها عملية طرح

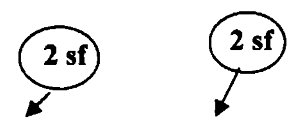
$$\Rightarrow Sy = \sqrt{(0.2)^2 + (0.2)^2} = 0.283$$

b) $820(\pm 10)\ +1030(\pm 5) = 1950(\pm ?)$

$$\Rightarrow Sy = \sqrt{(10)^2 + (5)^2} = 11.18$$

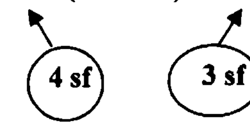
نلاحظ عزيزي الطالب عدم اهتمامنا بالأرقام المعنوية أو العشرية، اهتمامنـــا بها يكون في الناتج النهائي.

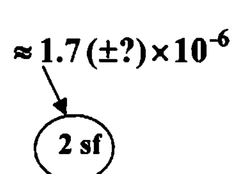
بعد فك الأقواس أصبحت المعادلة كالتالي:




$$\frac{2.7(\pm 0.283)\ \times 0.050(\pm 0.001)}{1950(\pm 11.18)\times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?)\times 10^{-6}$$

$$\approx 1.7(\pm ?)\times 10^{-6}$$




$$\Rightarrow \frac{Sy}{1.725 \times 10^{-6}} = \sqrt{\left(\frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{11.18}{1950}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{42.3}\right)^2}$$

$$\Rightarrow Sy = 0.185 \times 10^{-6} \approx 0.2 \times 10^{-6}$$

وبالإعتماد على الأرقام المعنوية للأرقام في المعادلة
يجب أن يمتلك الناتج رقمين معنويين (2 sf)، وكما تعملنا يجب أن يكون عدد الأرقام العشرية لـــ (Sy) مساوياً للأرقام العشرية في الجواب

$$= 1.7\ (\pm\ 0.2) \times 10^{-6}$$

## (٣) الانحراف المعيـــاري في حسابـــات القـــوى
## Standard deviation in Exponential calculations

$y = a^x$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Sy}{y} = x\left(\frac{S_a}{a}\right)}$$

حفظ

***Example:***
The standard deviation in measuring the diameter *d* of a sphere is ± 0.02 cm. what is the standard deviation in the calculated volume V of the sphere if d=2.15 cm?

إذا كان الانحراف المعياري لقياس قطر الكرة هـــو ± 0.02 cm، مـــا هـــو الانحراف المعياري في الحجم المحسوب للكرة، إذا كـــان قطرهـــا يـــساوي d=2.15 cm؟

***Solution:***

نتذكر قانون حساب حجم الكرة كالتالي:

$$V = \frac{4}{3}\Pi\, r^3$$

r = radius (نصف القطر)

$$r = \frac{d}{2} = \frac{2.15}{2}$$

$$\Rightarrow V = \frac{4}{3} \times 3.14 \left( \frac{2.15\,(\pm 0.02)}{2} \right)^3 = 5.20\,(\pm ?)\text{cm}^3$$

$$\Rightarrow \frac{Sv}{V} = 3\,\frac{sd}{d}$$

$$\frac{Sv}{5.20} = 3\ \frac{0.02}{2.15} \Rightarrow Sv = 0.145 \approx 0.1$$

وبالاعتماد على الارقام المعنوية والعشرية كما مرّ معنا سابقاً

$$\Rightarrow V = 5.2\,(\pm 0.1)\,\text{cm}^3$$

***Example:***

The solubility product $K_{sp}$ for the silver salt is 4.0 (±0.4) x $10^{-8}$. the molar solubility of AgX in water is:

Solubility = $(K_{sp})^{1/2} = (4.0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.0 \times 10^{-4}$ M

What is the uncertinity in the calculated solubility of AgX in water?

ثابت حاصل ضرب الذائبية لأملاح الفضة (AgX) هو 4.0 (±0.4) x $10^{-8}$، الذائبية المولارية لـــ (AgX) هي:

***Solution:***

$$AgX_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)}$$

$$\Rightarrow Ksp = [Ag^{+}][X^{-}]$$

$$Solubility = [Ag^{+}] = [X^{-}] = y$$

$$\Rightarrow Ksp = (y).(y)$$

$$\Rightarrow Ksp = (y)^{2}$$

$$\Rightarrow y = \sqrt{Ksp} = (Ksp)^{\frac{1}{2}}$$

$$y = (4.0 \times 10^{-8})^{\frac{1}{2}} = 2.0 \times 10^{-4}\ M\ (\pm ?)$$

$$\frac{Sy}{y} = X\left(\frac{Sa}{a}\right)$$

$$\frac{Sy}{2.0 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2}\left(\frac{0.4}{4}\right) \Rightarrow Sy = 0.1 \times 10^{-4}$$

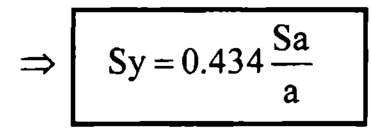
$10^{-8}$ موجودة في كل من البسط
والمقام لذلك حذفناها لتسهيل الحل

$$\Rightarrow 2.0(\pm 0.1) \times 10^{-4}$$

## (٤) الانحراف المعيـــاري للوغاريتـــم وعكس اللوغاريتم

## Standard deviations of logarithms and anti logarithms

a) y = log a



$$\Rightarrow \boxed{Sy = 0.434\frac{Sa}{a}}$$




b) y = anti log a

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Sy}{y} = 2.303\,Sa}$$




***Example:***

Calculate the absolute standard deviations of the results of the following calculations.

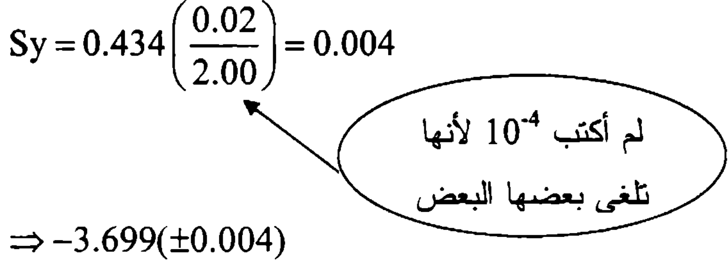
a. $y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4}] = -3.6990 \pm ?$
b. $y = \text{antilog} [1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$
c. $y = \text{antilog} [45.4 (\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$

احسب الانحراف المعياري لنتائج الحسابات التالية

***Solution:***

$y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4}] = -3.6990 \pm ?$

$$Sy = 0.434\left(\frac{0.02}{2.00}\right) = 0.004$$




$\Rightarrow -3.699(\pm 0.004)$

b) y = anti log [1.200(±0.003)] = 15.849 ±?

$$\frac{Sy}{15.849} = 2.303 \times (0.003)$$

$$\Rightarrow Sy = 0.11$$

$$\Rightarrow 5.8\,(\pm 0.1)$$

c) y = anti log [45.4 (±0.3)] = 2.5119 x $10^{45}$ ±?

$$\frac{Sy}{2.5110 \times 10^{45}} = 2.303 \times (0.3)$$

$$\Rightarrow Sy = 1.7 \times 10^{45}$$

بعد التعديل حسب الأرقام المعنوية والعشرية

$\Rightarrow 3\ (\pm 2) \times 10^{45}$

## فتـــرات الثقـــة Confidence interval (CI)

بسبب وجود عدد كبير من القراءات في معظم التجارب فإننا لا نستطيع تحديد قيمـــة الوســط الحــسابي الحقيقـــي (μ) بواســطة العمليــات الإحــصائية (Statistical) نستطيع تحديد فترة (interval) حــول الوســط الحــسابي التجريبي ($X^{-}$) نستطيع أن نتوقع (μ) خلالها بدرجة احتمالية معينة، هذه

لفترة ضمن حدود يطلق عليها إسم فترة الثقة (Confidence interval) ضمن حدود يطلق عليها اسم حدود الثقة (Confidence limits).

***Example***:

99% هي احتمالية وجود (μ) ضمن الفترة 7.25% ± 0.15%

هذه الجملة تعني أنه بنسبة ٩٩% نستطيع إيجاد القيمة الحقيقية للوسط الحسابي (μ) داخل الفترة

((7.25% + 0.15%) – (7.25% - 0.15%)) ⇐ (7.10% - 7.40)

وسوف نقوم بإيجاد فترة الثقة بطرقيتين:

**١) ايجاد فترة الثقة عندما تكون (σ) معروفة أو تكون (S) تقريب** مناسب لـ (σ)

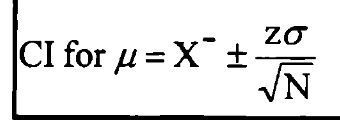
Finfing the confidence interval when (σ) is known or (S) is a good estimate of (σ).

عزيزي الطالب يوجد لدينا مصطلح هام يجب معرفته وهو:

١. مستوى الثقة (Confidence level) (CL)

وهي الاحتمالية التي يمكن للقيمة الحقيقية (μ) من خلالها أن تقع في فترة معينة وتعطى دائماً على شكل نسبة مئوية (80%, 90%, 95%, .......).

❖ في حال معرفتنا لقيمة (σ) أو تكون (S) تقريب مناسب لـــ (σ) فبإمكاننا استخدام هذا القانون



$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$




(σ)= population standard deviation

الانحراف المعياري الجماهيري

ونستطيع تعويض (S) مكانه إذا كانت تقريب مناسب لـــ (σ)

هو عدد يعبر عن مدى الانحراف عن المتوسط الحسابي = z

ونوجده من جداول خاصة بالاعتماد على مستوى الثقة (CL) والجدول التالي يبين قيم متعددة لـــ (z) عند مستويات ثقة مختلفة.

**Confidence levels of various values of z**

| Confidence level, % | z |
|---|---|
| 50 | 0.67 |
| 68 | 1.00 |
| 80 | 1.28 |
| 90 | 1.64 |
| 95 | 1.96 |
| 95.4 | 2.00 |
| 99 | 2.58 |
| 99.7 | 3.00 |
| 99.9 | 3.29 |

N = number of data عدد البيانات

***Example:***

Determine the 80% and 95% confidence intervals for (a) the first entry (1108 mg/L glucose) S=19. (b) the mean value (1100.3 mg/L) for month 1 (number of data=71). Assume that in each part, S=19 is a good. Estimate of σ

حدد فترة الثقة عند مستويات الثقة التالية 95% ,80% لكل من الفروع التالية:

a) للادخال الأول "والذي قيمته تساوي 1108 mg/L
b) المتوسط الحسابي هو 1100.3 mg/L للشهر الأول الذي يحتوي سبعة بيانات.

أفترض أن الانحراف المعياري لكل فرع هـو (S=19) وأنـه تقريـب مناسب لـ (σ).

***Solution:***

من هذه الجملة (S is a good estimation of σ) نستخدم هذا القانون

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

a) بما أنه يوجد لدينا إدخال واحد فقط، فإن هذا الادخال هو نفسه المتوسط الحسابي ($\bar{X}$)

$\bar{X} = 1108$

عند مستوى الثقة 80% ⇐ z = 1.28 "من الجدول السابق"

عند مستوى الثقة 95% ⇐ z = 1.96

عند مستوى الثقة 80%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{1}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108 \pm 24.3 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1083.7 - 1132.3)$$

عند مستوى ثقة 95%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{1}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108 \pm 37.2 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1070.8 - 1145.2)$$

(b $\quad \bar{X} = 1100.3 \quad N = 7$

z= كما في الفرع الأول

عند مستوى الثقة 80%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108.3 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{7}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108.3 \pm 9.2 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1091.1 - 1109.5)$$

عند مستوى ثقة 95%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108.3 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108.3 \pm 14.1 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1086.2 - 1114.4)$$

مهم

***Example:***

How many replicate measurements are needed to decrease the 95% confidence interval to 1100.3 ± 10.0 mg/L of glucose (S=19 "good estimation of σ", z at 95% Cl = 1.96)?

ما هي القياسات اللازمة لتقليل فترة الثقة عند مستوى الثقة 95% إلى 1100.3 ± 10.0 mg/L من الجلوكوز (S=19 "تقريب مناسب لـσ" z عند مستوى ثقة 95% تساوي 1.96)؟

***Solution:***

من القانون الذي مرّ معنا سابقاً وهو

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$= 1100.3 \pm 10.0$$

نستنتج إذاً

5. $\bar{X} = 1100.3$

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 10$$

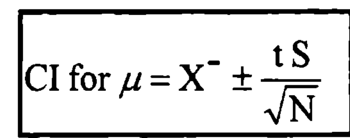
6. $\frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10$

$$\Rightarrow N = 13.9$$

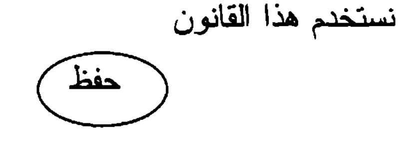
## ٢) إيجاد فترة الثقة عند تكون (σ) غير معروفة

## Finding the confidence interval when (σ) is unkown

نستخدم هذا القانون



$$CI \text{ for } \mu = \bar{X} \pm \frac{t\,S}{\sqrt{N}}$$




$\bar{X}$ = mean المتوسط الحسابي

S = standard deviation الانحراف المعياري

N = number of replicate measurements of Data
عدد القياسات أو البيانات

t = t-score

وهو العدد الذي يوازي z لكن يستخدم في حال لم تكن (σ) معروفة.

ونوجده من جداول خاصة بالاعتماد على مستوى الثقة (CL) وعدد الدرجات الحرة (number of degree of freedom (N-1)) وهذا الجدول يوضح هذه الفكرة

***Values of t for Various Levels of Probability***

| **Degrees of freedom** | **80%** | **90%** | **95%** | **99%** | **99.9%** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.08 | 6.31 | 12.7 | 63.7 | 637 |
| 2 | 1.89 | 2.92 | 4.3 | 9.92 | 31.6 |
| 3 | 1.64 | 2.35 | 3.18 | 5.48 | 12.9 |
| 4 | 1.53 | 2.13 | 2.78 | 4.60 | 8.61 |
| 5 | 1.48 | 2.02 | 2.57 | 4.03 | 6.87 |
| 6 | 1.44 | 1.94 | 2.45 | 3.71 | 5.96 |
| 7 | 1.42 | 1.90 | 2.36 | 3.50 | 5.41 |
| 8 | 1.40 | 1.86 | 2.31 | 3.36 | 5.04 |
| 9 | 1.38 | 1.83 | 2.26 | 3.25 | 4.78 |
| 10 | 1.37 | 1.81 | 2.23 | 3.17 | 4.59 |
| 15 | 1.34 | 1.75 | 2.13 | 2.95 | 4.07 |
| 20 | 1.32 | 1.73 | 2.09 | 2.84 | 3.85 |
| 40 | 1.30 | 1.68 | 2.02 | 2.70 | 3.55 |
| 60 | 1.30 | 1.67 | 2.00 | 2.62 | 3.46 |
| $\infty$ | 1.28 | 1.64 | 1.96 | 2.58 | 3.29 |

***Example:***

A chemist obtained the following data for the alcohol content of a sample of blood: % $C_2H_5OH$: 0.084, 0.089, 0.079. calculate the 95% confidence interval for the mean assuming (a)the three results obtained are the only indication of the precision of the method and (b) from previous experience on hundreds of sample, we know that the standard deviation of the method S=0.005% $C_2H_5OH$ and is a good estimate of $\sigma$

كيميائي حصل على النتائج التالية من تحليل الكحول في عينات الدم ($\%C_2H_5OH$) وكانت كالتالي: 0.084, 0.089, 0.079 احسب فترة الثقة عند مستوى ثقة يساوي 95% للمتوسط الحسابي باعتبار:

a) النتائج الثلاثة المعطاة هي التي تدل على دقة هذه الطريقة
b) من تجارب سابقة على مئة شخص، نعرف أن الانحراف المعياري هو (S=0.005%) وهو تقريب مناسب لـ σ

***Solution:***

a) في هذا الفرع (S) ليس تقريب مناسب لـ σ لأننا سوف نعتمد على ثلاث قيم فقط.

$$X^{-} = \frac{0.089 + 0.084 + 0.079}{3} = 0.084$$

ولإيجاد (S) نقوم بالتالي (كما تعلمنا سابقا)

| Xi | $(Xi - X^{-})^2$ |
|---|---|
| 0.084 | 0 |
| 0.089 | $2.5 \times 10^{-5}$ |
| 0.079 | $2.5 \times 10^{-5}$ |
| $X^{-} = 0.084$ | $\sum_{i=1}^{N}(Xi - X^{-})^2 = 5 \times 10^{-5}$ |

$$\Rightarrow \; S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(Xi - X^{-})^2}{N-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{5 \times 10^{-5}}{3-1}} = 5 \times 10^{-3}$$

من الجدول السابق عند مستوى ثقة 95% ودرجة حرية تساوي (2=1 – 3) نجد بأن قيمة (t=4.30)

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{t\,S}{\sqrt{N}}$$
$$= 0.084 \pm \frac{4.30 \times 5\times10^{-3}}{\sqrt{3}}$$
$$= 0.084 \pm 0.012\%$$

b) (S) هنا هي تقريب مناسب لـ (σ)

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\,\sigma}{\sqrt{N}}$$

- ❖ عند مستوى ثقة يساوي 95% ⇐ (z=1.96)
- ❖ (N) المستخدمة هنا هي نفسها المستخدمة في الفرع السابق (3=) ورقم مئة في هذا الفرع للدلالة على أن (S) هي تقريب مناسب لـ (σ)

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 0.084 \pm \frac{1.96 \times 5\times10^{-3}}{\sqrt{3}}$$
$$= 0.084 \pm 0.006\%$$

لاحظ بأن حدود الثقة أصبحت أقل عند استخدام (z) وهذا يدل على دقة أكبر في العملية الحسابية

## كشف الأخطاء الفادحة

## Detection of Gross errors

عند إجراء التجربة وأخذ القياسات قد تكون هنالك قراءات متطرفة (outliers) تأثر بشكل سلبي على حساباتنا ودقتنا، وللكشف عن هذه القيم المتطرفة وحذفها سوف نقوم باستخدام فحص يطلق عليه اسم (Q-test).

***Q-test***

نقوم في هذا الفحص بترتيب البيانات تصاعدياً وعمل هذا الفحص لأطراف البيانات "أكبر قيمة وأصغر قيمة" لأنها أكثر عرضة للتطرف، وذلك بقسمة الفرق بين هذه القيمة والقيمة التي تجاورها على مدى البيانات ( Range (w)) وبذلك تنتج قيمة Q الحسابية (Qcal) ومن خلال جداول خاصة "بالاعتماد على عدد البيانات (N) ومستوى الثقة (CL)" توجد Q الحرجة (Qcritical) ومقارنة هاتين القيمتين

١. إذا كانت $Q_{cal} > Q_{crit}$ ⇐ ترفض وتحذف القيمة المشكوك فيها (Data rejected)

٢. أما إذا كانت $Q_{cal} < Q_{crit}$ ⇐ تبقى القيمة المشكوك فيها ( Data retained)

| Number of Observation | 90% Confidence | 95% Confidence | 99% Confidence |
|---|---|---|---|
| 3 | 0.941 | 0.970 | 0.994 |
| 4 | 0.765 | 0.829 | 0.926 |
| 5 | 0.642 | 0.710 | 0.821 |
| 6 | 0.560 | 0.625 | 0.740 |
| 7 | 0.507 | 0.568 | 0.680 |
| 8 | 0.468 | 0.526 | 0.634 |
| 9 | 0.437 | 0.493 | 0.598 |
| 10 | 0.412 | 0.466 | 0.568 |

***Example:***

The analysis of a calcite sample yielded CaO percentages of 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 and 56.23. the last value appears anomalous; should it be retained or rejected at the 95% confidence level?

في تحليل لعينات من حجر الكالسيت وجدت نسبة (CaO) كالتالي 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 ,56.23 اخر قيمة تظهر شذوذ، هل يجب الابقاء على هذه القيمة أو رفضها عند مستوى ثقة 95% ؟

***Solution:***

نلاحظ أن القيم مرتبة تصاعدياً ولو لم تكن مرتبة تصاعدياً علينا ترتيبها

55.95, 56.00, 56.04, 56.08 ,56.23

سوف نقوم بعمل (Q-test) لأكبر قيمة لأن هذا هو المطلوب بالسؤال، "عادة يكون (Q-test) لأكبر وأصغر قيمة"

$$Q_{cal} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = 0.54$$

وبالعودة للجدول السابق عند مستوى ثقة 95% وعدد بيانات N=5 نجـــد أن $(Q_{crit} = 0.71)$.

❖ نلاحظ بأن $Q_{crit} > Q_{cal}$ ⇐ أن القيمة المشكوك فيها تبقى (retained).

## أسئلة عامة على الوحدة

**In terms of the correct number of significant figures:**
**Log 4.000 x $10^5$ =**

a. -4.3979
b. -4.398
c. -4.40
d. -4.4
e. -4

**The correct answer is (a)**

يحب أن يكون عدد (d) في الجواب مساوياً لعدد (sf) فـي ارقـم الأصـلي ويساوي (4)

**How many measurements that are needed to reduce the confidence limits to ± 0.07 at the 95% confidence limits ($S_{pooled} \rightarrow \sigma = 0.1$)**

a. 5
b. 8
c. 12
d. 15
e. 3

**The correct answer is (b)**

***Solution:***

بما أن السؤال أعطى قيمة (σ)

$$\Rightarrow \pm 0.07 = \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}}$$

ومن الجدول نوجد قيمة (Z) عند مستوى ثقة (95 %) نجد بأنه = 1.96

$$0.07 = \frac{1.96 \times 0.1}{\sqrt{N}}$$

$$N = \left(\frac{1.96 \times 0.1}{0.07}\right)^2 = 7.84 \approx 8$$

**Perform the following computation and round the answer to the appropriate number of significant figures**

$$y = \frac{1.73\,(\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.62\,(\pm 0.04) \times 10^{-16}} = 106.1349693$$

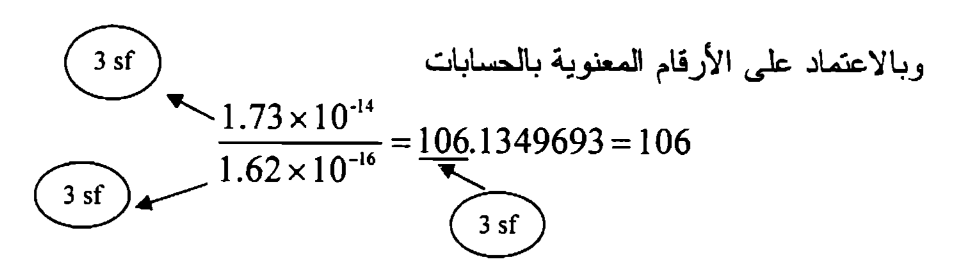
a. 106.00 (±0.03)
b. 106.0 (±0.3)
c. 106 (±3)
d. 1.0 (±0.1) x 102
e. 1 (±1) x 102

**<u>The correct answer is (c)</u>**

Solution:

$$Sy = 106.13496\sqrt{\left(\frac{0.03}{1.73}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.62}\right)^2} = 3.2023$$

وبالاعتماد على الأرقام المعنوية بالحسابات




$$\frac{1.73\times10^{-14}}{1.62\times10^{-16}}=106.1349693=106$$

يجب أن تكون الأرقام العشرية للجواب مساوية لها في عدم الدقة

$\Rightarrow 106\ (\pm 3)$

Samples of heroin preparations were analyzed in duplicate

| Sample | Heroin % |
|---|---|
| 1 | 2.24, 2.27 |
| 2 | 8.4, 8.7 |
| 3 | 7.6, 7.5 |

Calculate a pooled estimate of standard deviation ($S_{pooled}$) for these data.

a. 0.01
b. 0.05
c. 0.08
d. 0.1
e. 0.5

**The correct answer is (d)**

**A loss of 0.4 mg of Zn occurs in the course of an analysis for that element. Calculate the percent relative error due to this loss if the weight of the Zn sample is 400 mg.**

a. - 0.1%
b. + 0.1%
c. - 1.0%
d. + 1.0%
e. -1.0 ppt

**The correct answer is (a)**

**Upon applying the Q-test, at the 90% confidence limits, to the following data, 85.10 , 84.62 , 84.65 , 84.70, the result that should be rejected is:**

a. 85.10
b. 84.62
c. 84.65
d. 84.70
e. None of the results should be rejected.

**The correct answer is (a)**

**omplete the following calculations, so that the results include only significant figures:**

a. Y = log ($4.213 \times 10^{-21}$) = - 20.375409
b. Y = anti log (- 27.2424) = $5.72269 \times 10^{-28}$

**The answers:**

**a. – 20.3754**
**b. $5.723 \times 10^{-23}$**

**Analysis of several plant-food preparations for potassium ion yielded the following data:**

| Sample No. | Mean percent $K^+$ | No. of observation | Deviation of individual results from mean |
|---|---|---|---|
| 1 | 4.8 | 5 | 0.13, 0.09, 0.07, 0.05 0.06 |
| 2 | 8.4 | 3 | 0.09, 0.08, 0.12 |
| 3 | 3.77 | 4 | 0.02, 0.15, 0.07, 0.10 |
| 4 | 4.07 | 4 | 0.12, 0.06, 0.05, 0.11 |
| 5 | 6.84 | 5 | 0.06, 0.07, 0.13, 0.10, 0.09 |

**Calculate the Spooled estimate of the standard deviation.**

a. 1.1%
b. 0.11%
c. 0.18%
d. 0.01%
e. 0.15%

**The correct answer is (b)**

**A method of analysis yields weights of gold that are always high by 0.4 mg, calculate the relative error caused by this uncertainty if the weights of gold in the sample is 0.600 g.**

a. -0.066%
b. -0.934%
c. +0.934%
d. 6.00%
e. +0.066%

**The correct answer is (e)**

**Calculate the coefficient of variation for the following: 0.1027, 0.1014, 0.1510, 0.1061, 0.1072**

a. 13.96%
b. 18.47%
c. 3.49%
d. 2.86%
e. 6.72%

**The correct answer is (b)**

**Calculate the standard deviation and report the result for the following computation**

$$\frac{14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)}{920(\pm 10) + 1030(\pm 2)} = ? + ?$$

a. $1.38\ (\pm\ 0.01) \times 10^{-3}$
b. $1.4\ (\pm\ 0.1) \times 10^{-3}$
c. $1.3846\ (\pm\ 0.0001) \times 10^{-3}$
d. $1\ (\pm\ 1) \times 10^{-3}$
e. $1.385\ (\pm\ 0.001) \times 10^{-3}$

**The correct answer is (b)**

**One of the following computations is not consistent with the significant figure convention**

a. rounding 4.535 to 3 significant figures yields 4.54
b. 4.0 + 8.32 =12.3
c. Log 2.00 x 103 = 3.301
d. Antilog 4.69=4.90 x $10^4$
e. None of the above

**<u>The correct answer is (d)</u>**

**Calculate the 95% confidence limits for the replicate measurements 0.0902, 0.0884, 0.0886, 0.1000. given that $\sigma$=0.04**

a. 0.0918 ± 0.01
b. 0.0918 ± 0.02
c. 0.0918 ± 0.04
d. 0.0918 ± 0.001
e. 0.0918 ± 0.002

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**Analysis of plant food preparation for Cupper ion yielded the following data:**

| sample | Mean (%) $Cu^{2+}$ | No. of observations | Sums of the squares of deviations |
|---|---|---|---|
| 1 | 3.80 | 5 | 0.40 |
| 2 | 5.04 | 3 | 0.29 |
| 3 | 4.60 | 4 | 0.24 |
| 4 | 2.90 | 5 | 0.43 |

**Encircle the correct statement:**

a. the Spooled is equal to 0.32
b. The standard error of the mean is 0.08
c. The variance is 0.1
d. All of the above statements are correct

**The correct answer is (d)**

**n analyst obtained the following results (%) Fe in a soil sample:**
**39 34 33 33 33 39 36 32 32 30**
**Use the data above to answer the following questions:**

**I) the relative standard deviation in ppt is:**

a. 30.14
b. 263.93
c. 34.1
d. 17.68
e. 87.98

**The correct answer is (e)**

**II) the relative error is:**

a. 2.1 (%)
b. 6.6 (%)
c. 6.2 (%)
d. 10.8 (%)
e. 8.9 (%)

**The correct answer is (b)**

**III) at the 90 (%) confidence level. Encircle all the correct statements**

a. the value 30 must be rejected
b. the value 30 is not an outlier
c. the value 39 must be rejected
d. the value 39 is not an outlier
e. none of the above statements is correct

**the correct answer is (b)**

**IV) at the 95 (%) confidence level, the confidence limits are:**

a. $\overline{X} \pm 2.14$
b. $\overline{X} \pm 3.44$
c. $\overline{X} \pm 10.1$
d. $\overline{X} + 3.56$
e. $\overline{X} \pm 1.26$

**The correct answer is (a)**

**Estimate the coefficient of variation for the results of the following calculation. Round off so that the answer contains only significant digits:**

$$\frac{1.78(\pm 0.31)\times 10^{-2} + 5.36(\pm 0.21)\times 10^{-2}}{1.7(\pm 0.4)\times 10^{-2} - 3.57(\pm 0.01)\times 10^{-3}}$$

a. 5.5 (± 1.7)
b. 30.3 (± 0.7)
c. 5.5 (0.3)
d. 5.328 (± 1.3)

**the correct answer is (a)**

**Encircle the correct statement:**

a. log 1.73 = $2.4 \times 10^{-1}$
b. the range is a measure of accuracy
c. the antilog of -3.47 = $3.388 \times 10^{-4}$
d. the variance is a measure of systematic errors
e. none of the above statements is correct

**The correct answer is (e)**

**Encircle the correct statement:**

a. determination errors can best be expressed as the CV (%).
b. Indetermination errors can be corrected.
c. Gross errors are constant determination errors.
d. Method errors are systematic errors that can be detected.
e. None of the above statement is correct.

**The correct answer is (d)**

**The following values were obtained for the nitrite concentration (mg/ml) in a sample of river water.**
**(0.404, 0.403, 0.410, 0.401, 0.402, 0.380, 0.340)**
**Encircle the correct answer**

a. at the 90% confidence level, the lowest value must be accepted.
b. at the 95% confidence level, the lowest value must be accepted.
c. at the 99% confidence level, the lowest value must be accepted.
d. It is difficult to say that a gross error occurred.
e. None of the above statements is correct.

**The correct answer is (c)**

**A method of analysis yields weights of gold that are always high by 0.4 mg. calculate the relative error caused by this uncertainty if the weight of gold in the sample is 0.600g.**

a. -0.066%  b. -0.934%  c. +0.934%
d. 6.00%  e. +0.066%

**The correct answer is (e)**

# الوحدة الخامسة
# Chapter Five

# الإتزان الكيميائي
# Chemical Equilibria

يوجد عدة تعاريف للحموض والقواعد سأذكرها حسب التسلسل التاريخي.

## Arrhenius Concept مبدأ أرهينيوس

a) acid = produce hydrogen ions in aqueous solution
يعطي أيون الهيدروجين ($H^+$) بالمحاليل المائية

***Example:***

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$$

b) Base = produce hydroxide ions in aqueous solution
يعطي أيون الهيدروكسيد ($OH^-$) بالمحاليل المائية

***Example:***

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$$

❖ نلاحظ أن تعريف أرهينيوس كان مبسطاً ويقتصر على الأحماض والقواعد القوية فقط.

## Bronsted – Lowry Model نموذج برونستد ولوري

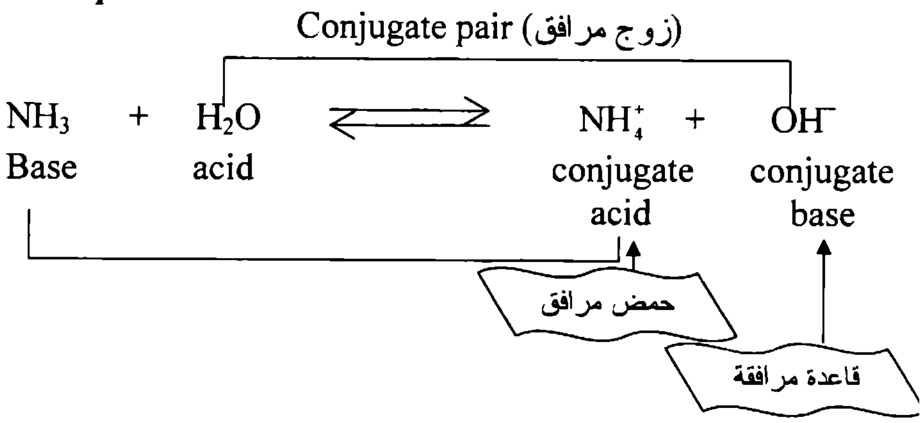
Acid = proton ($H^+$) donor مانع البورتون

Base = proton ($H^+$) acceptor مستقبل البروتون

❖ ويكون هذا التعريف أشمل وأوضح، ومع أنه لا يشمل كل الحموض والقواعد ولكنه سيكون أساس دراستنا بهذه الوحدة.



***Example:***




❖ دائماً الحمض (acid) يعطي قاعدة مرافقة (conjugate base) و القاعدة (base) تعطي حمض مرافق (conjugate acid).

❖ للتحويل من حمض إلى قاعدة مرافقة فإننا نزيل (H) واحدة ونقص الشحنة بمقدار واحد.

| Acids | Conjugate Bases |
|---|---|
| $H_2O$ | $OH^-$ |
| $NH_4^+$ | $NH_3$ |
| $HPO_4^{-2}$ | $PO_4^{-3}$ |
| $HSO_4^-$ | $SO_4^{-2}$ |
| $NH_3$ | $NH_2^-$ |

❖ وللتحويل من قاعدة إلى حمض مرافق نضيف (H) واحدة ونزيد الشحنة بمقدار واحد.

| Bases | Conjugate Acids |
|---|---|
| $H_2O$ | $H_3O^+$ |
| $H_2PO_4^{-1}$ | $H_3PO_4$ |
| $CN^-$ | $HCN$ |
| $NH_3$ | $NH_4^+$ |
| $SO_4^{-2}$ | $HSO_4^{-1}$ |

❖ كلما ازدادت قوة الحمض (acid) قلت قوة قاعدته المرافقة ( conjugate base) من حيث القاعدية، والعكس صحيح.

***Example:***

$$HNO_3 > HCl > HF > HNO_2 > HCN > H_2O$$

$\longleftarrow$ Acidity ↑

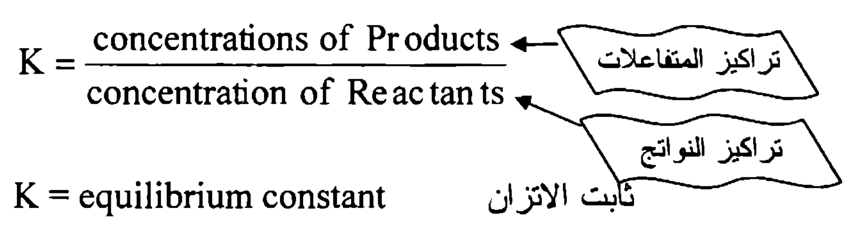
$$NO_3^- < Cl^- < F^- < NO_2^- < CN^- < OH^-$$

$\longrightarrow$ Basicity ↑

هي الحالة التي تكون فيها تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة مع الوقت.
The state where the concentrations of all reactants and products remain constant with time.
وهذا لا يعني أن التفاعل قد توقف، التفاعل يبقى مستمر، لكن سرعة التفاعل الأمامي (Forward reaction) تكون مساوية لسرعة التفاعل العكسي (Reverse reaction) لكننا لا نشعر بأي تغيير على حالة التفاعل.

***Example:***
$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$

## The equilibrium constant ثابت الاتزان


$$K = \frac{\text{concentrations of Products}}{\text{concentration of Reactants}}$$


K = equilibrium constant ثابت الاتزان

لو أخذنا التفاعل العام التالي:

$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$

$$\Rightarrow K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

* يدخل في تعبير ثابت الاتزان المواد الغازية (g) والمحاليل (aq) فقط.

***Example:***

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$$

$$K = \frac{[NH3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

***Example:***

Write the equilibrium expression for the following reaction:

$$4NH_{3(g)} + 7O_{2(g)} \leftrightarrows 4NO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

***Example:***

أكتب تعبير ثابت الاتزان للتفاعل التالي:

$$4NH_{3(g)} + 7O_{2(g)} \leftrightarrows 4NO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

***Solution:***

$$K = \frac{[NO_2]^4\,[H_2O]^6}{[NH_3]^4\,[O_2]^7}$$

***Example:***

a) $PCl_{5(s)} \leftrightarrows PCl_{3(l)} + Cl_{2(g)}$

$$K = [Cl_2]$$

b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)} \leftrightarrows CuSO_{4(s)} + 5H_2O_{(g)}$

$$K = [H_2O]^5$$

c) $2H_2O_{(l)} \leftrightarrows 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

$$K = [H_2]^2\,[O_2]$$

d) $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrows CaCO_{3(s)}$

$$K = \frac{1}{[CO_2]}$$

***Example:***

At high temperatures, elemental nitrogen and oxygen react with each other to form nitrogen monoxide:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrows 2NO_{(g)}$$

Suppose the system is analyzed at a particular temperature, and the equilibrium concentrations are found to be $[N_2]$ = 0.041 M, $[O_2]$ = 0.0078 M, and [NO] = $4.7\times10^{-4}$ M. Calculate the value of K for the reaction.

عند درجة حرارة مرتفعة فإن جزيئات النيتروجين والأوكسجين تتفاعل معـاً مكونة أكسيد النيتروجين حسب التفاعل التالي:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrows 2NO_{(g)}$$

تم تحليل النظام عند درجة حرارة معينة ووجدت التراكيـز عنـد الاتـزان كالتالي:

[NO] = $4.7\times10^{-4}$ M, $[O_2]$ = 0.0078 M, $[N_2]$ = 0.041 M

احسب قيمة K لهذا التفاعل؟

***Solution:***

بما أن السؤال قد ذكر بأننا في وضع الاتزان فإننا نستطيع التعويض مباشرة بالقانون:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

$$K = \frac{\left(4.7\times10^{-4}\right)^2}{(0.041)(0.0078)} = 6.91\times10^{-4}$$

* لا توجد لـ K وحدة في هذا السؤال لأن الوحدات ألغيت بعضها البعض.

$$\frac{M^2}{M.M} = \text{unit less}$$

* دائماً وحدة K تعتمد على القانون وليست ثابتة.

* إذا كان لدينا التفاعل العام التالي:

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD \qquad K = x$$

* إذا قمنا بعكس المعادلة فإننا نعكس قيمة K

$$cC + dD \leftrightarrows aA + bB \qquad K = (x)^{-1} = \frac{1}{x}$$

* إذا قمنا بضرب المعادلة بعدد فإننا نرفع K لنفس العدد

$$maA + mbB \leftrightarrows mcC + mdD \qquad K = (x)^m$$

***Example:***

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)} \qquad K = 3.8 \times 10^4$$

Calculate (K) for these reactions:

a) $2NH_{3(g)} \leftrightarrows N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad K = ??$

b) $\frac{1}{2}N_{(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \leftrightarrows NH_{3(g)} \qquad K = ??$

***Solution:***

a) بما أننا عكسنا التفاعل الأساسي:

$$\Rightarrow K_1 = (K)^{-1} = \frac{1}{K} = \frac{1}{3.8 \times 10^4} = 2.6 \times 10^{-5}$$

b) بما أننا ضربنا التفاعل الأساسي بـــ $\frac{1}{2}$

$$\Rightarrow K_2 = (K)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K} = \sqrt{3.8\times10^4} = 1.9\times10^2$$

***Example:***

At a given temperature, $K = 1.3\times10^{-2}$ for the reaction

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$$

Calculate values of K for the following reactions at this temperature.

a. $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \leftrightarrows NH_{3(g)}$

b. $2NH_{3(g)} \leftrightarrows N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

c. $NH_{3(g)} \leftrightarrows \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$

d. $2N_{2(g)} + 6H_{2(g)} \leftrightarrows 4NH_{3(g)}$

***Solution:***

a) $K_1 = (K)^{\frac{1}{2}} = (1.3\times10^{-2})^{\frac{1}{2}} = 0.114$

b) $K_2 = (K)^{-1} = (1.3\times10^{-2})^{-1} = \frac{1}{1.3\times10^{-2}} = 76.92$ مهم

c) $K_3 = (K)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K}} = \frac{1}{\sqrt{1.3\times10^{-2}}} = 8.77$

d) $K_4 = (K)^2 = (1.3\times10^{-2})^2 = 1.69\times10^{-4}$

## أنواع ثوابت الاتزان الواقعة في الكيمياء التحليلية

## Types of Equilibrium constants Encountered in analytical chemistry

عزيزي الطالب مرّ معنا العديد من ثوابت الاتزان عنــد دراســتنا لكيميــاء (102) لذلك سوف أذكرها في الجدول التالي بشكل مختصر للتذكير بها ثــم سأشرح كل واحدة منها بالتفصيل

TABLE 9-2

Equilibria and Equilibrium Constants Important in Analytical Chemistry

| Type of Equilibrium | Name and Symbol of Equilibrium Constant | Typical Example | Equilibrium-Constant Expression |
|---|---|---|---|
| Dissociation of water | Ion-product constant, $K_w$ | $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ | $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ |
| Heterogeneous equilibrium between a slightly soluble substance and its ions in a saturated solution | Solubility product, $K_{sp}$ | $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ | $K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ |
| Dissociation of a weak acid or base | Dissociation constant, $K_a$ or $K_b$ | $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ | $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ |
| | | $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$ | $K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ |
| Formation of a complex ion | Formation constant, $\beta_n$ | $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$ | $\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$ |
| Oxidation/reduction equilibrium | $K_{redox}$ | $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ | $K_{redox} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$ |
| Distribution equilibrium for a solute between immiscible solvents | $K_d$ | $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$ | $K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$ |

## Water as an Acid and Base — الماء كحمض وقاعدة

* يمكن للماء أن يتفاعل كحمض أو كقاعــدة لــذلك نطلــق عليــه اســم (amphoteric substance).

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

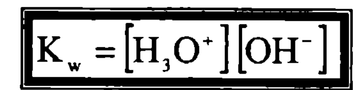
❋ ويمكن لمواد أخرى أن تكـون (AMPHOTERIC) مثـل الأمونيـا $(NH_3)$.

$$NH_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

❋ ومن هذا التفاعل للماء

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

تم التوصل إلى هذا القانون:







$K_w$ = Dissociation constant for water

ثابت تفكك الماء ويمتلك قيمة $(1\times10^{-14})$ عند درجة حرارة 25 °C.

أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ = hydronium ion وهو نفسه $[H^+]$.

أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ = Hydroxide ion.

❋ إذاً من خلال هذا القانون نـستطيع إيجـاد $[H_3O^+]$ أو $[OH^-]$ بدلالـة الآخر.

***Example:***

Calculate the $[OH^-]$ and $[H^+]$ of each of the following solutions at 25 °C.

a) $[H^+] = 3.2 \times10^{-5}$ M b) $[OH^-] = 4.67\times10^{-8}$ M

***Solution:***

a) $K_w = [H^+]\ [OH^-]$

$1 \times10^{-14} = (3.2\times10^{-5})\ [OH^-]$

$\Rightarrow [OH^-] = 3.125 \times 10^{-10}$ M.

b) $1\times10^{-14} = [H^+]\ [4.67 \times10^{-8}]$

$\Rightarrow [H^+] = 2.14 \times 10^{-7}$ M

## The (P) Functions — اقتران الـ P

$$Px = -\log x$$

نستخدم (P-function) لتسهيل التعامل مع الأرقام.

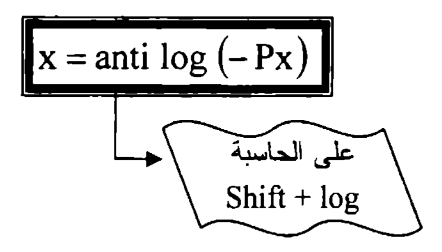
مثلاً: استيعاب وفهم (٤) أسهل بكثير من $(1\times10^{-4})$.

3) $PH = -\log [H^+]$
4) $POH = -\log [OH^-]$

*Example:*

1) $[H^+] = 2.16 \times 10^{-4}$ M
   $\Rightarrow PH = -\log (2.16 \times 10^{-4}) = 3.67$
2) $[OH^-] = 5.34 \times 10^{-7}$
   $\Rightarrow POH = -\log (5.34 \times 10^{-7}) = 6.27$

❋ ونستطيع عمل عكس العملية السابقة بحساب (x) من (Px) كالتالي:



***Example:***

1) PH = 8.67

   $\Rightarrow [H^+] = \text{anti log}(-8.67) = 2.14 \times 10^{-9}$ M

2) POH = 3.42

   $\Rightarrow [OH^-] = \text{anti log}(-3.42) = 3.8 \times 10^{-4}$







بهذا القانون نستطيع إيجاد PH من POH والعكس صحيح.

$$PH \rightleftarrows POH$$

***Example:***

Calculate PH and POH for:

a) $2.66 \times 10^{-4}$ M $[H^+]$

b) $5.86 \times 10^{-8}$ M $[OH^-]$

***Solution:***

a) $PH = -\log[H^+]$

$= -\log(2.66 \times 10^{-4}) = 3.58$

$\Rightarrow 14 = PH + POH$

$14 = 3.58 + POH \Rightarrow POH = 10.42$

b) $POH = -\log[OH^-]$

$= -\log(5.86 \times 10^{-8}) = 7.23$

$\Rightarrow 14 = PH + POH$

$14 = PH + 7.23 \Rightarrow PH = 6.77$

## PH scale:

تتراوح قيم PH من ١ ← ١٤

ونستطيع تقسيمها إلى ثلاثة أقسام.

a) PH < 7 ⇒ acidic (حامضي)

b) PH = 7 ⇒ neutral (متعادل)

c) PH > 7 ⇒ basic (قاعدي)

***Example:***

The PH of a sample of human blood was measured to be 7.41 at 25°C. Calculate POH, $[H^+]$, and $[OH^-]$ for the sample.

يتم قياس PH لعينة من الدم البشري وكانت تساوي ٧,٤١ عند درجة حرارة 25°C، احسب POH، $[H^+]$، $[OH^-]$ لهذه العينة.

***Solution:***

1) $14 = PH + POH$
   $14 = 7.41 + POH \Rightarrow POH = 6.59$
2) $[H+] = \text{anti log} - PH$
   $= \text{anti log} - 7.41 = 3.89 \times 10^{-8}$ M
3) $[OH-] = \text{anti log} - POH$
   $= \text{anti log} - 6.59 = 2.57 \times 10^{-7}$ M

أو توجد طريقة أخرى للحل.

$K_w = [H^+]\ [OH^-]$
$1 \times 10^{-14} = (3.89 \times 10^{-8})\ [OH^-]$
$\Rightarrow [OH^-] = 2.57 \times 10^{-7}$ M

## اتزان الذائبية وحاصل ضرب الذائبية

## Solubility Equilibria and the Solubility Products

* قد تذوب بعض المركبات بشكل كامل في الماء (soluble) وبعضها قــد يذوب بكميات شحيحة (slightly soluble)، ونستطيع الاستدلال علـــى الذائبية من حاصل ضرب الذائبية.

(Solubility product constant ($K_{sp}$)

$AB_{(s)} \leftrightarrows AB_{(aq)} \rightarrow A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$

ونستطيع اختصارها كالتالي:

$AB_{(s)} \leftrightarrows A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$

$[AB_{(aq)}] = [A^{+}_{(aq)}] = [B^{-}_{(aq)}]$ = solubility (الذائبية)

* كلما زادت ($K_{sp}$) زادت الذائبية.

$K_{sp} \uparrow \Rightarrow$ solubility $\uparrow$

***Example:***

1) $AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$

$K_{sp} = [Ag^{+}]\ [Cl^{-}]$

2) $Ca(OH)_{2(s)} \leftrightarrows Ca^{+2}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$

$K_{sp} = [Ca^{+2}]\ [OH^{-}]^{2}$

3) $Bi_2S_{3(s)} \leftrightarrows 2Bi^{+3}_{(aq)} + 3S^{-2}_{(aq)}$

$K_{sp} = [Bi^{+3}]^{2}\ [S^{-2}]^{3}$

***Example:***
Calculate the solubility of AgI "$K_{sp} = 1.5\times10^{-16}$"?

***Solution:***
$AgI_{(s)} \leftrightarrows Ag^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$
$K_{sp} = [Ag^{+}][I^{-}]$
$\Rightarrow [Ag^{+}] = [I^{-}] = X$
$\Rightarrow K_{sp} = (X)(X)$
$1.5\times10^{-16} = X^{2}$ نأخذ الجذر للطرفين
$\Rightarrow X = \sqrt{1.5\times10^{-16}} = 1.22\times10^{-8}$
$\Rightarrow X = [Ag^{+}] = [I^{-}] = [AgI_{(aq)}] =$ solubility

***Example:***
Copper (I) bromide has a measured solubility of $2.0\times10^{-4}$ mol/L at 25°C. Calculate its $K_{sp}$ value.
قيست الذائبية لبروميد النحاس ووجدت تساوي ($2.0\times10^{-4}$ mol/L) عند درجة حرارة 25°C، احسب قيمة $K_{sp}$.

***Solution:***

$CuBr^{(s)} \leftrightarrows Cu^{+1}_{(aq)} + Br^{-}_{(aq)}$
(x) (x)
$K_{sp} = [Cu^{+1}][Br^{-}]$
$\Rightarrow$ solubility $= [CuBr_{(aq)}] = [Cu^{+1}] = [Br^{-}] = (x) = 2\times10^{-4}$
$\Rightarrow K_{sp} = (2\times10^{-4})(2\times10^{-4}) = 4\times10^{-8}$

***Example:***
Calculate the $K_{sp}$ value for bismuth sulfide ($Bi_2S_3$), which has a solubility of $1.0\times10^{-15}$ mol/L at 25°C.

***Solution:***

$Bi2S3(s) \leftrightarrows 2Bi^{+3}_{(aq)} + 3S^{-2}_{(aq)}$

(2x) (3x)

Solubility = $[Bi_2S_{3(aq)}] = x = 1\times10^{-15}$

$\Rightarrow K_{sp} = [Bi^{+3}]^2 \ [S^{-2}]^3$

$K_{sp} = [2x]^2 \ [3x]^3$

$K_{sp} = [2(1\times10^{-5})]^2 \ [3(1\times10^{-15})]^3 = 1.08 \times 10^{-53}$

***Example:***

The $K_{sp}$ value for copper (II) iodate, $Cu(IO_3)_2$, is $1.4\times10^{-7}$ at 25°C. Calculate its solubility at 25°C.

***Solution:***

$Cu(IO_3)_{2(s)} \leftrightarrows Cu^{+2}_{(aq)} + 2IO^-_{3\,(aq)}$

$K_{sp} = [Cu^{+2}]\,[IO_3^-]^2$

$1.4\times10^{-7} = (x) \ (2x)^2$

$1.4\times10^{-7} = 4\,x^3$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.4\times10^{-7}}{4}} = 3.3\times10^{-3} \text{ mol/L}$$

Solubility

***Example:***

How many grams of $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) can be dissolved in 500 mL of water at 25°C?

كم عدد الغرامات من $Ba(IO_3)_2$ (Mw=487 g/mol) تستطيع الذوبان في (500 ml) من الماء عند درجة حرارة 25°C ؟ ($Ksp=1.57 \times 10^{-9}$)

***Solution:***

> **ملاحظة:**
>
> عزيزي الطالب في أي سؤال يتضمن وجود ثابت يجب ذكر درجة الحــرارة في هذا السؤال لأن معظم الثوابت تتأثر بتغير درجة الحرارة، وذكر درجــة الحرارة لا يدخل في عملية الحساب.

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2\,IO_3^-$$

$$\qquad\qquad\qquad X \qquad\quad 2X$$

$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2$

$1.57 \times 10^{-9} = 4\,X^3$

$$\Rightarrow \text{Solubility} = X = \sqrt{\frac{1.57\times10^{-9}}{34}} = 7.32\times10^{-4}\ M$$

الذائبية

$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \times V$

$V = 500\ ml = 0.5\ L$

$\Rightarrow n = 7.32\times10^{-4} \times 0.5 = 3.66\times10^{-4}\ mol$

$\Rightarrow m = n \times Mw$

$= 3.66\times10^{-4} \times 487 = 0.178\ g$

## Common Ion Effect — تأثير الأيون المشترك

$AB_{(s)} \leftrightarrows A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$

* الأيون المشترك هو أي مركب قد يعطي عند تفككه أحد الأيونات ($A^{+}$ أو $B^{-}$).

* لذلك كلما زادت كمية الأيون المشترك فإن التفاعل سوف ينزاح لليـــسار مما يؤدي إلى تقليل الذائبية للمركب.

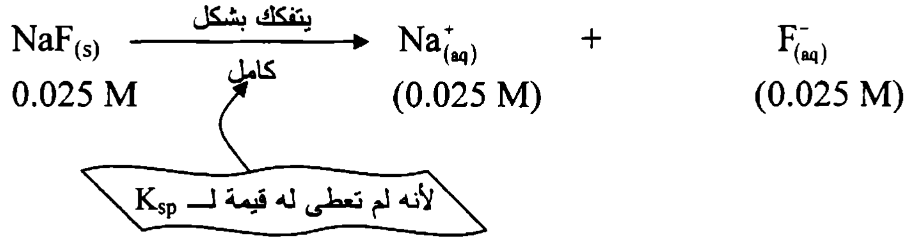
common ion $\uparrow \Rightarrow$ solubility $\downarrow$

***Example:***

Calculate the solubility of solid $CaF_2$ ($K_{sp} = 4.0\times10^{-11}$) in a 0.025 M NaF solution.

***Solution:***

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrows \underset{(x)}{Ca^{+2}_{(aq)}} + \underset{(2x)}{2F^{-}_{(aq)}}$$



$\Rightarrow [Ca^{+2}] = x$

$[F^-] = \underline{2x} + 0.025 \approx 0.025\ M$

تهمل لأنها صغيرة جداً ودليلنا على ذلك قيمة $(K_{sp})$ الصغيرة جداً

$\Rightarrow K_{sp} = [Ca^{+2}]\,[F^-]^2$

$4\times10^{-11} = (x)\ \ (0.025)^2$

$\Rightarrow x = 6.4\times10^{-8}\ M$

↑

Solubility

$A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)} \leftrightarrows AB_{(s)}$

١) يتكون راسب فقط في حال كانت

$[A^+]\,[B^-] > K_{sp}$

٢) أما إذا كان $([A^+]\,[B^-] \le K_{sp})$ فلا يوجد راسب (precipitate).

***Example:***

A solution is prepared by adding 750.0 ml of $4.00\times10^{-3}$ M $Ce(NO_3)_3$ to 300.0 ml of $2.00\times10^{-2}$ M $KIO_3$. Will $Ce(IO_3)_3$ ($K_{sp} = 1.9\times10^{-10}$) precipitate from this solution?

محلول حُضّر بإضافة 750 ml بتركيز $(4\times10^{-3}\ M)$ من $Ce(NO_3)_2$ مع 300 ml بتركيز $(2\times10^{-2}\ M)$ من $KIO_3$، هل سيترسب $Ce(IO_3)$ $(K_{sp}= 1.9\times10^{-10})$ في هذا المحلول؟

***Solution:***

$Ce(NO_3)_3 \rightarrow \quad Ce^{+3} \quad + \quad 3NO_3^-$

$4\times10^{-3}M \qquad 4\times10^{-3}\ M$

$KIO_3 \quad \rightarrow \quad K^+ + IO_3^-$

$2\times10^{-2}\ M \qquad\qquad 2\times10^{-2}\ M$

$Ce^{+3} + 3IO_3^- \leftrightarrows Ce(IO_3)_{3(s)}$

❋ سوف نقوم بحساب تراكيز الأيونات ($Ca^{+3}, IO_3^-$) الجديـدة بـالمحلول الجديد الذي يمتلك حجم يساوي ($750 + 300 = 1050$ ml).

1) for $Ce^{+3}$

   $M_1V_1 = M_2V_2$

   $(4\times10^{-3}) \times (750) = (M_2) \times (1050)$

   $\Rightarrow M_2 = 2.86\times10^{-3}$ M

2) for $IO_3^-$

   $M_1V_1 = M_2V_2$

   $(2\times10^{-2})\times(300) = (M_2) \times (1050)$

   $M_2 = 5.71\times10^{-3}$ M

   $\Rightarrow [Ce^{+3}]\,[IO_3^-]^3 = [2.86\times10^{-3}]\,[5.7\times10^{-3}]^3 = 5.٢٩\times10^{-10}$

   $\Rightarrow 5.٢٩\times10^{-10} > K_{sp}\ (1.9\times10^{-10})$

   $\Rightarrow Ce(IO_3)_3$ will precipitate (سوف يترسب)

***Example:***

A solution is prepared by mixing 150.0 ml of $1.00\times10^{-2}$ M $Mg(NO_3)_2$ and 250.0 ml of $1.00\times10^{-1}$ M NaF. Calculate the concentrations of $Mg^{+2}$ and $F^-$ at equilibrium with solid $MgF_2$ ($K_{sp} = 6.4\times10^{-9}$).

محلول حُضّر بخلط 150 ml بتركيز $(1\times10^{-2}\ M)$ من $Mg(NO_3)_2$ مـــع 250 ml بتركيز $(1\times10^{-1}\ M)$ من NaF. احسب تركيـــز $(Mg^{+2})$ و$(F^-)$ عند الاتزان مع الراسب $MgF_2$ $(K_{sp} = 6.4\times10^{-9})$.

***Solution:***

$$Mg^{+2}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)} \leftrightarrows MgF_{2(s)}$$

✲ يجب تحديد عدد مولات كل من $((Mg^{+2})$ و$(F^-))$ لمعرفة من هو العامل المحدد (limiting reactant) ومن هي المادة الزائدة (excess).

$$1)\ n_{Mg(NO_3)_2} = M\times V = (1\times10^{-2})(0.15) = 1.5\times10^{-3}\ \text{mol}$$

قمنا بتحويل الحجم لوحدة اللتر (L)

$$n_{Mg(NO_3)_2} = n_{Mg} = 1.5\times10^{-3}\ \text{mol}$$

$$2)\ n_{NaF} = M\times V = (1\times10^{-1})(0.25) = 2.5\times10^{-2}\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow n_{NaF} = n_{F^-} = 2.5\times10^{-2}\ \text{mol}$$

$$Mg^{+2}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)} \leftrightarrows MgF_2$$

n = $1.5\times10^{-3}$ mol     n = $2.5\times10^{-2}$ mol

$$\frac{1.5\times10^{-3}}{1} = 1.5\times10^{-3} \qquad \frac{2.5\times10^{-2}}{2} = 1.25\times10^{-2}$$

الأصغر فهو (L.R)

$$n_{F^-(excess)} = n_{F^-(total)} - n_{F^-(Reactant\ with\ Mg^{+2})}$$

الزائد الكلي التي تفاعلت مع $Mg^{+2}$

$$= 2.5\times10^{-2} - (2\times1.5\times10^{-3})$$
$$= 2.2\times10^{-2}\ mol$$

$$[F^-]_{excess} = \frac{n}{V_{Total}} = \frac{2.2\times10^{-2}}{(0.15+0.25)} = 5.5\times10^{-2}\ M$$

$$\Rightarrow [I^-] = 5.5\times10^{-2}\ M$$

❋ أما أيونات $Mg^{+2}$ فهي التي نتجت عن تفكك الراسب ($MgF_2$) فقط.
❋

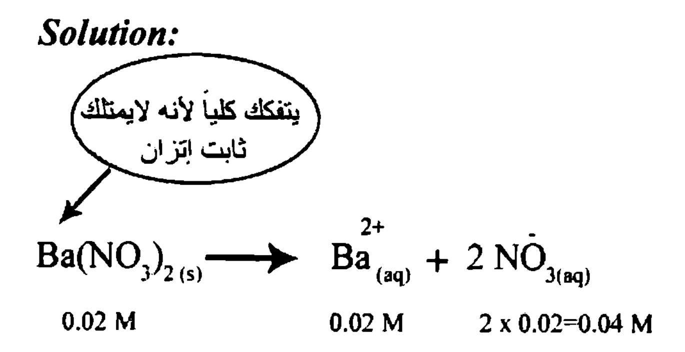
$$MgF_{2(s)} \leftrightarrows Mg^{+2} + 2F^-$$
$$(x) \qquad (2x + 5.5\times10^{-2})$$

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2$$
$$6.4\times10^{-9} = (x)\ (5.5\times10^{-2})^2$$
$$x = 2.1\times10^{-6}\ M$$
$$\Rightarrow [Mg^{+2}] = 2.1\times10^{-6}\ M$$

***Example:***
Calculate the molar solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution that is 0.0200 M in $Ba(NO_3)_2$

احسب الذائبية المولارية لـ $Ba(IO_3)_2$ ($Ksp=1.57\times10^{-9}$) في محلــول يحتوي (0.0200 M) من $Ba(NO_3)_2$ ؟

***Solution:***




$$Ba(NO_3)_{2\,(s)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2\,NO^{-}_{3(aq)}$$

0.02 M      0.02 M      2 x 0.02=0.04 M

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2\,IO^{-1}_{3(aq)}$$

X      2X

نلاحظ وجود مصدرين لـــ $(Ba^{+2})$

$$Ksp = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02 + X)\,(2X)^2$$

تحذف لأنها صغيرة جداً مقارنة بـــ0.02
وصغر Ksp هو الذي يدل على هذه النتيجة

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)\,(2X)^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)\,(2X)^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = 0.08\,X^2$$
$$\Rightarrow X = \sqrt{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.08}} = 1.4 \times 10^{-4}\ M$$

***Example:***

Calculate the solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution prepared by mixing 200 mL of 0.0100 M $Ba(NO_3)_2$ with 100 mL of 0.100 M $NaIO_3$

احسب ذائبية $Ba(IO_3)_2$ ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$) في محلول يحضر بواسطة خلط (200 ml) من $Ba(NO_3)_2$ بتركيز (0.0100 M) مع (100 ml) من $NaIO_3$ بتركيز (0.100 M)؟

***Solution:***

عند خلط هاتين المـــادتين ($NaIO_3 + Ba(NO_3)_2$) ســـينتج راســـب مـــن $Ba(IO_3)_2$ وسوف تبقى إحدى المادتين المتفاعلتين بشكل زائـــد (excess) لذلك يجب معرفة هذه الكمية الزائدة ليصبح حل هذا السؤال كما مـــرّ معنـــا سابقاً في تأثير الأيون المشترك.

$$Ba(NO_3)_{2(aq)} + 2\,NaIO_{3(aq)} \rightleftharpoons Ba(IO_3)_{2(s)} + 2\,NaNO_{3(aq)}$$

| $Ba(NO_3)_2$ | $NaIO_3$ |
|---|---|
| V = 200 ml | V = 100 ml |
| = 0.2 L | = 0.1 L |
| M = 0.01 M | M = 0.1 M |
| n = M x V | n = M x V |
| = $2 \times 10^{-3}$ mol | = 0.1 x 0.1 |
| | = $1 \times 10^{-2}$ mol |
| $\frac{2\times10^{-3}}{1} = 2\times10^{-3}$ | $\frac{1\times10^{-2}}{2} = 5\times10^{-3}$ |

الأصغر ⇐ هو العامل المحدد L.R

نلاحظ أن ($NaIO_3$) هي المادة الزائدة (excess) ولحساب الكميـــة الزائـــدة منها، سوف نقوم بحساب عدد مولات $NaIO_3$ المتفاعلـــة مـــع $Ba(NO_3)_2$ كالتالي:

$$1\,\text{mol}\,Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,\text{mol}\,NaIO_3$$
$$2\times10^{-3}\,\text{mol}\,Ba(NO_3)_2 \longrightarrow X\,\text{mol}\,NaIO_3$$

$$n_{NaIO3} = 2 \text{ x } 2\text{x}10^{-3} = 4 \text{ x } 10 \text{ mol}$$

(المتفاعلة)

$$n_{NaIO_3} = n_{NaIO_3} - n_{NaIO_3}$$

(الزائدة) (الأصلية) (المتفاعلة)

$$= (1 \text{ x } 10^{-2}) - (4 \text{ x } 10^{-3}) = 6 \text{ x } 10^{-3} \text{ mol}$$

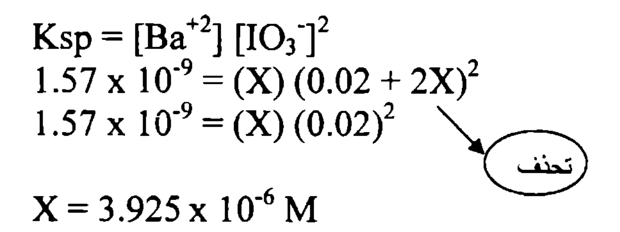
$$\Rightarrow [NaIO_3] = \frac{n}{V_{Total}} = \frac{6\times10^{-3}}{0.2+0.1} = 0.02\,M$$

(الزائدة) (الحجم الكلي)

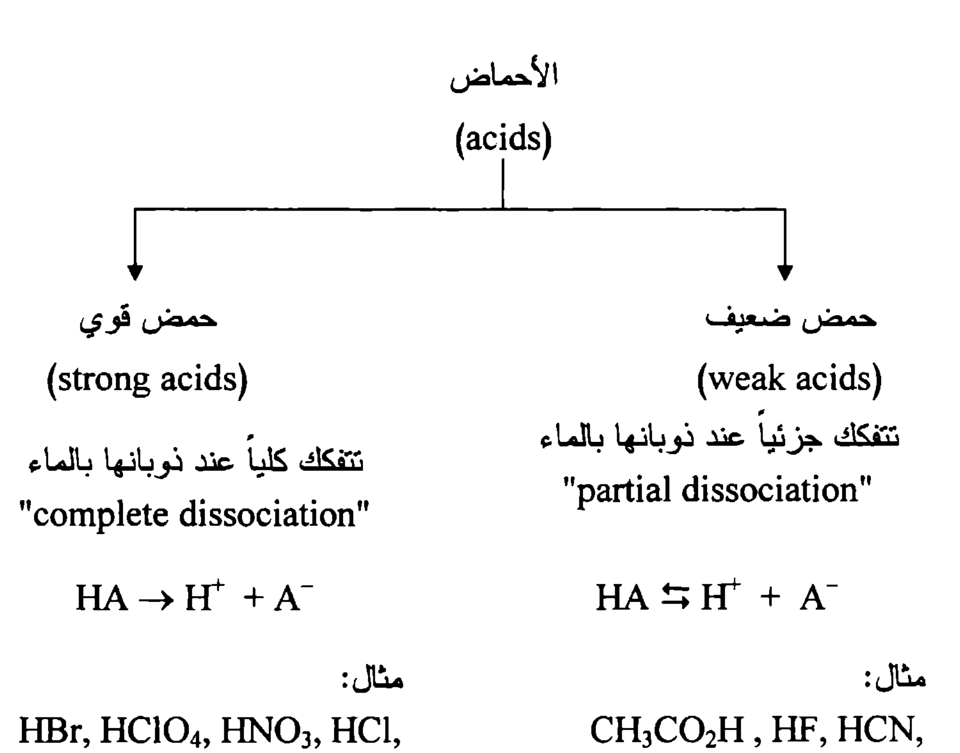
الآن يصبح السؤال كالسابق

$$NaIO_{3(aq)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + IO^{-}_{3(aq)}$$
$$\quad\quad\quad 0.02\,M \quad\quad 0.02\,M$$

$$Ba(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + 2\,IO^{-}_{3(aq)}$$
$$\quad\quad\quad X \quad\quad 2X$$



$Ksp = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$
$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.02 + 2X)^2$
$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.02)^2$
تحذف
$X = 3.925 \times 10^{-6}\ M$

الأحماض
(acids)
حمض قوي
(strong acids)
تتفكك كلياً عند ذوبانها بالماء
"complete dissociation"
$HA \rightarrow H^+ + A^-$
مثال:
$HBr, HClO_4, HNO_3, HCl,$
$H_2SO_4$ ..... الخ
حمض ضعيف
(weak acids)
تتفكك جزئياً عند ذوبانها بالماء
"partial dissociation"
$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$
مثال:
$CH_3CO_2H$ , HF, HCN,
HClO ..... الخ

## حساب PH لمحاليل الأحماض القوية
## Calculating the PH of Strong Acid Solutions

* بما أن الحمض القوي يتفكك كليـاً "Complete dissociation" فإننــا نستطيع حساب تركيز $[H^+]$ من تركيز الحمض القوي.




$$[H^+]=[HCl]=[HNO_3]=[HClO_4]=[HBr]=2\times[H_2OSO_4]$$

***Example:***
Calculate PH of (0.001) M $HNO_3$.

***Solution:***
$[H^+] = [HNO_3] = 0.001$ M
$\Rightarrow PH = -\log [H^+]$
$= -\log (0.001) = 3$

***Example:***
Calculate PH of $2.3\times10^{-4}$ M $H_2SO_4$.

***Solution:***
$[H^+] = 2 \times [H_2SO_4]$
$= 2 \times (2.3\times10^{-4}) = 4.6\times10^{-4}$ M
$\Rightarrow PH = -\log [H^+]$
$= -\log (4.6 \times10^{-4}) = 3.34$

***Example:***
Calculate PH of $3.46 \times 10^{-9}$ M HCl.

***Solution:***
$[H^+] = [HCl] = 3.46 \times 10^{-9}$ M
$PH = -\log [H^+]$
$= -\log (3.46 \times 10^{-9}) = 8.46$

❋ وهذه القيمة غير مقبولة بتاتاً، لأنه يستحيل أن يكون لدينا وسط حامضي و PH له أكثر من ٧.

❋ لذلك نأخذ هنا PH للماء المتعادل وتساوي (٧).

PH = 7

## حساب PH لمحاليل الأحماض الضعيفة
## Calculating the PH of weak acid solutions

$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$

❋ بما أن الأحماض الضعيفة تتفكك بشكل جزئي فإننا لا نستطيع معرفة $[H^+]$ مباشرة من تركيز الحمض الضعيف بل يجب الاعتماد ($K_a$).

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$K_a$ = dissociation constant of acid ثابت تفكك الحمض

❋ $K \uparrow \Rightarrow [H^+] \uparrow \Rightarrow$ acidity $\uparrow$ "strength of acid $\uparrow$"
قوة الحمض

❋ يوجد عدة طرق للحل على هذا القانون، سوف أذكرها بقوانين مبسطة يسهل حفظها على الطالب سأذكر أحدها الآن والباقي سيذكر لاحقاً.

❋ إذا أعطي بالسؤال [HA] (حمض ضعيف) و($K_a$) لنفس الحمض فـإن القانون لحساب [$H^+$] هو.

$$[H^+] = \sqrt{K_A \times [HA]}$$

حفظ

❋ [HA] تدل على تركيز الحمض الضعيف (weak acid)، ونعرف من السؤال أنه ضعيف بسبب قيمة ($K_a$) التي تعطى له.

***Example:***

Calculate the PH of (0.1 M) aqueous solution of hypochlorous acid (HOCl, $K_a = 3.5\times10^{-8}$).

***Solution:***

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$= \sqrt{(3.5\times10^{-8}) \times (0.1)} = 5.95\times10^{-5}\ M$$

$$\Rightarrow PH = -\log[H^+]$$

$$= -\log(5.92\times10^{-5})$$

$$= 4.23$$

***Example:***

Calculate the PH of (0.034 M) aqueous solution of HF "$K_a$ for HF = $7.2\times10^{-4}$"

***Solution:***

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$[H^+] = \sqrt{(7.2 \times 10^{-4}) \times (0.034)} = 4.95 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = -\log [H^+]$$

$$= -\log (4.95 \times 10^{-3}) = 2.3$$

## **Percent Dissociation** نسبة التفكك المئوية للحمض

$$\text{Percent Dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$$

***Example:***

Calculate the percent dissociation of 0.16 M acetic acid ($CH_3CO_2H$, $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$).

***Solution:***

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$= \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}) \times (0.16)} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{Percent dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$$

$$= \frac{1.7 \times 10^{-3}}{0.16} \times 100\% = 1.06\%$$

مهم

***Example:***

Lactic acid (0.1 M) is 3.7% dissociated, calculate the value of ka for this acid.

حمض الاكتيك بتركيز (0.1 M) يتفكك بنسبة ٣,٧%، احسب قيمة $K_a$ لهذا الحمض.

***Solution:***

$$\text{Percent dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$$

$$3.7 = \frac{[H^+]}{0.1} \times 100$$

$$\Rightarrow [H^+] = 3.7 \times 10^{-3}\ M$$

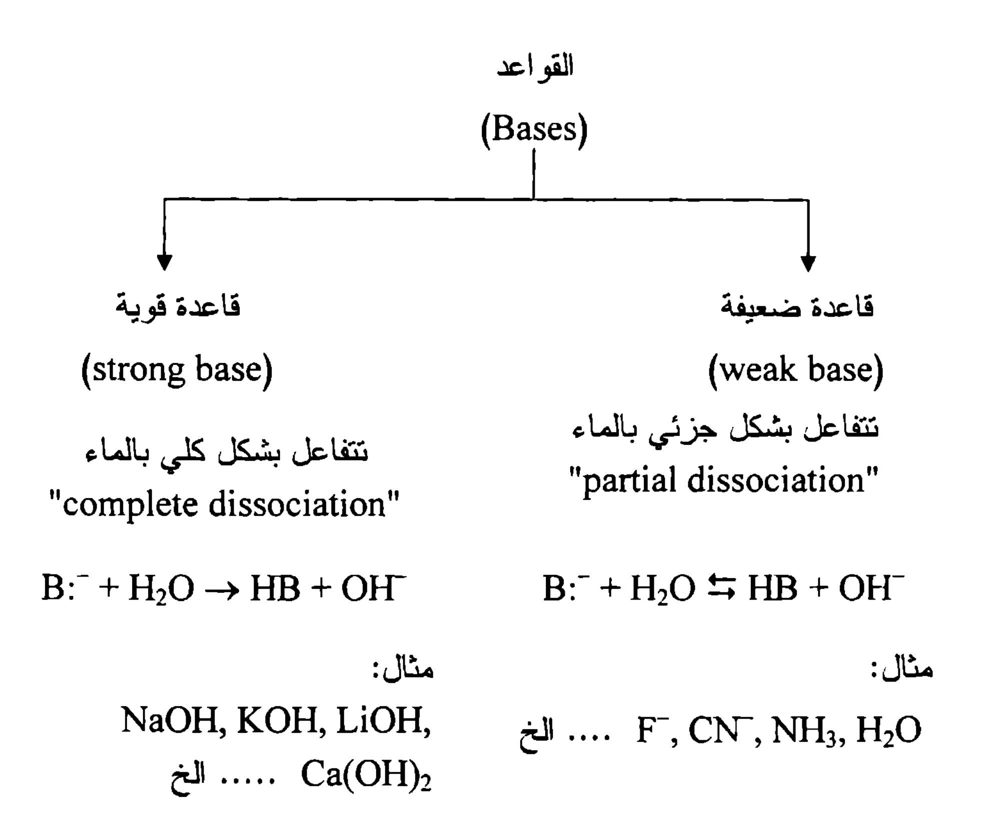
$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$3.7 \times 10^{-3} = \sqrt{K_a \times 0.1}$$

بتربيع طرفي المساواة للتخلص من الجذر

$$(3.7 \times 10^{-3})^2 = K_a \times 0.1$$

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4}$$




## حساب PH للقواعد القوية

## Calculating PH for Strong Bases

* نستطيع معرفة تركيز $[OH^-]$ من تركيز القاعدة القوية. **حفظ**

$$[OH^-] = [NaOH] = [KOH] = [LiOH] = 2 \times [Ca(OH)_2]$$

***Example:***
Calculate the PH of a $5\times10^{-2}$ M NaOH solution.

***Solution:***
$[OH^-] = [NaOH] = 5\times10^{-2}$ M
$POH = -\log(5\times10^{-2}) = 1.3$
$14 = PH + POH$
$14 = PH + 1.3$
$PH = 12.7$

***Example:***
Calculate the PH of a $3.6\times10^{-3}$ M $Ca(OH)_2$ solution.

***Solution:***
$[OH^-] = 2\times[Ca(OH)_2] = 2\times(3.6\times10^{-3}) = 7.2\times10^{-3}$ M
$POH = 2.14$
$PH = 14 - 2.14 = 11.85$

## Calculating PH for weak bases حساب PH للقواعد الضعيفة

$A^- + H_2O \leftrightarrows HA + OH^-$

$$K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

$K_b$ = dissociation constant for bases ثابت تفكك القواعد

[A–] = concentration of weak base تركيز القاعدة الضعيفة

✵ إذا أعطي بالسؤال تركيز القاعدة الضعيفة [A–] و Kb لنفس القاعدة فإن القانون المستخدم:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]}$$

حفظ

***Example:***
Calculate the PH for a 15.0 M solution of $NH_3$ ($Kb = 1.8\times10^{-5}$).

***Solution:***

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]}$$
$$= \sqrt{(1.8\times10^{-5})\times(15)}$$
$$= 0.0164$$
$$POH = -\log [OH^-]$$
$$= -\log (0.0164) = 1.78$$
$$PH = 14 - 1.78 = 12.22$$

***Example:***
Calculate the PH of a (1.0 M) solution of methylamine ($K_b = 4.38\times10^{-4}$).

***Solution:***

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]}$$
$$[OH^-] = \sqrt{(4.38\times10^{-4})\times(1)} = 0.021\ M$$
$$POH = -\log (0.021) = 1.68$$
$$PH = 14 - 1.68 = 12.32$$

$$\text{Percent Dissociation} = \frac{[OH^-]}{[A^-]}\times 100\%$$

# الصفات الحامضية و القاعدية للأملاح

# Acid-Base Properties of Salts

Acid + Base → Salt + Water
(حمض) (قاعدة) (ملح) (ماء)

* الملح الناتج من هذا التفاعل قد يمتلك صفات حامضية أو قاعدية أو متعادل حسب العلاقات التالية.

**1) strong acid + strong base → neutral salt**
**(حمض قوي) (قاعدة قوية) (ملح متعادل)**

*Example:*

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
(neutral salt)

$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$
(neutral salt)

**2) strong acid + weak base → acidic salt**
**(حمض قوي) (قاعدة قوية) (ملح حامضي)**

*Example:*

$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

**3) weak acid + strong base → basic salt**
**(حمض ضعيف) (قاعدة قوية) (ملح قاعدي)**

***Example:***
HF + NaOH → NaF
(basic salt)

**4) weak acid + weak base → a) acidic ($K_a > K_b$)**
**b) basic ($K_a < K_b$)**
**c) neutral ($K_a = K_b$)**

$$K_w = K_a \times K_b$$

$K_a$ = for weak acid (HA) (للحمض الضعيف)

$K_b$ = for conjugate base (A–) (للقاعدة المرافقة)

***Example:***
$K_a$ for HF = $7.2 \times 10^{-4}$

$$\Rightarrow K_b \text{ for } F^- = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\times10^{-14}}{7.2\times10^{-4}} = 1.39\times10^{-11}$$

$$14 = PK_a + PK_b$$

$PK_a = -\log K_a$
$PK_b = -\log K_b$

* إذا أعطي بالسؤال تركيز القاعدة الضعيفة "وتكون على شكل ملح" مـــع $K_a$ للحمض المرافق، توجد $(K_b)$ للقاعدة ثم نقوم بالحل كالسابق.

***Example:***
Calculate the PH of a (0.3 M) NaF solution, the Ka value for HF is $7.2\times10^{-4}$.

***Solution:***
$K_w = K_a \times K_b$
$1 \times 10^{-14} = (7.2 \times 10^{-4}) \times (K_b)$
$\Rightarrow K_b = 1.38 \times 10^{-11}$
$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]}$
$= \sqrt{1.38\times10^{-11}\times0.3} = 2\times10^{-6}$
$\Rightarrow POH = -\log(2\times10^{-6}) = 5.69$
$PH = 14 - 5.69 = 8.31$

* إذا أعطي بالسؤال تركيز الحمض الضعيف "ويكون على شكل ملح" مـــع $K_b$ للقاعدة المرافقة، نوجد Ka ثم نقوم بالحل كالسابق.

***Example:***
Calculate the PH of a (0.10 M) NH4Cl solution. The $K_b$ value for $NH_3$ is $1.8\times10^{-5}$.

***Solution:***
$K_w = K_a \times K_b$
$1\times10^{-14} = K_a \times (1.8 \times10^{-5})$
$K_a = 5.6 \times10^{-10}$

$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$
$$= \sqrt{(5.6\times10^{-10})\times(0.1)}$$
$$= 7.5 \times 10^{-6}\ M$$

PH = 5.12

***Example:***

Predict whether an aqueous solution of each of the following salts will be acidic, basic, or neutral.

a. $NH_4C_2H_3O_2$ b. $NH_4CN$ c. $Al_2(SO_4)_3$

توقع إذا كانت محاليل الأملاح التالية حامضية أو قاعدية أو متعادلة.

***Solution:***

نقوم بكتابة مصدر كل ملح (الحمض + القاعدة).

a) $C_2H_4O_2^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4C_2H_3O_2$

(weak Base) (weak acid)

$K_b=5.6\times10^{-10}$ $K_a = 5.6\times10^{-10}$

$\Rightarrow K_a = K_b \Rightarrow$ neutral salt

b) $NH_4^+ + CN^- \rightarrow NH_4CN$

(weak acid) (weak base)

$K_a=5.6\times10^{-10}$ $K_b = 1.6\times10^{-5}$

$\Rightarrow K_b > K_a \Rightarrow$ Basic salt

c) $Al(H_2O)_6^{+3} + SO_4^{-2} \rightarrow Al_2(SO_4)$

(weak acid) (weak base)

$K_a= 1.4\times10^{-5}$ $K_b = 8.3\times10^{-13}$

$\Rightarrow K_a > K_b \Rightarrow$ acidic salt

## محاليل الحموض والقواعد التي تحتوي أيون مشترك
## Solutions of acids or bases containing a common ion

* إذا ورد بالسؤال تركيز الحمض الضعيف [HA] وقاعدته المرافقة [$A^-$] مع ($K_a$) أو ($K_b$) نستخدم القانون التالي لحساب (PH).

$$PH = PK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

حفظ

***Example:***
Calculate the PH of a solution containing (0.75 M), Lactic acid ($K_a = 1.4\times10^{-4}$) and (0.25) M sodium Lactate.

***Solution:***

Lactic acid = HA
Sodium lactate = A–
$\Rightarrow PK_a = -\log K_a = -\log(1.4\times10^{-4}) = 3.85$

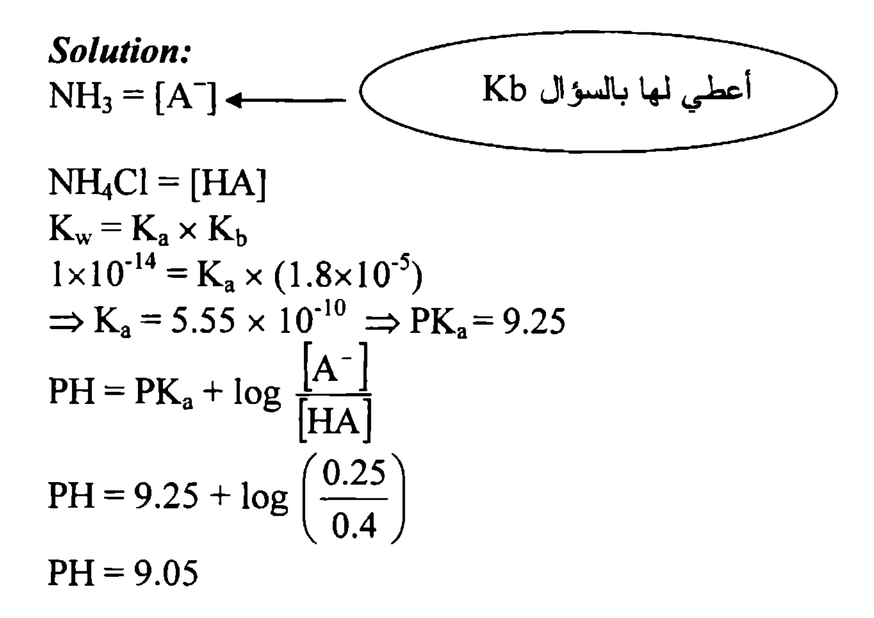
$$\Rightarrow PH = PK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 3.85 + \log\left(\frac{0.25}{0.75}\right)$$

$$= 3.38$$

***Example:***

Calculate the PH of a solution containing (0.25 M). $NH_3$ "$K_b = 1.8\times10^{-5}$) and (0.40 M) $NH_4Cl$.



***Solution:***

$NH_3 = [A^-]$ ← أعطي لها بالسؤال Kb

$NH_4Cl = [HA]$

$K_w = K_a \times K_b$

$1\times10^{-14} = K_a \times (1.8\times10^{-5})$

$\Rightarrow K_a = 5.55 \times 10^{-10} \Rightarrow PK_a = 9.25$

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 9.25 + \log \left(\frac{0.25}{0.4}\right)$$

$PH = 9.05$

## Buffered Solutions     المحلول المنظم

هو محلول يتكون من حمض ضعيف مع قاعدته المرافقة أو قاعدة ضعيفة مع حمضه المرافق "نفس الأيون المشترك"، ويقاوم أي تغيير بالـ(PH) عند إضافة بروتونات ($H^+$) أو أيون الهيدروكسيد ($OH^-$).

***Example:***

1) $CH_3COOH$ / $CH_3COONa$
2) HF / NaF
3) HCN / NaCN
4) $NH_3$ / $NH_4Cl$

❋ أما HCl/NaCl فلا يصلح أن يكون محلول منظم لأن HCl حمض قوي (strong acid).

$HA + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + A^-$ (المحلول المنظم)
Buffered solution

❋ عند إضافة حمض قوي فإن تركيز $[H_3O^+]$ يزداد وبذلك يتجه التفاعل لليسار مما يؤدي إلى:

$[HA]\uparrow \quad , \quad [A^-]\downarrow$

❋ عند إضافة قاعدة قوية فإن تركيز $[H_3O^+]$ يقل وبذلك يتجه التفاعل لليمين مما يؤدي إلى:

$[A^-]\uparrow \quad , \quad [HA]\downarrow$

<u>باختصار:</u>

❋ عند إضافة حمض فإن الحمض (HA) يزداد والقاعدة ($A^-$) تقل.

❋ عند إضافة قاعدة فإن القاعدة ($A^-$) تزداد والحمض (HA) يقل.

❋ الحل بالمحلول المنظم مشابه تماماً له بالأيون المشترك فقط مع اختلاف حساب [HA] ، $[A^-]$ بعد إضافة الحمض أو القاعدة القوية.

***Example:***

Calculate the change in PH that occurs when (0.1 mol) solid NaOH is added to (2 L) of the buffered solution (0.5 M HF, 0.72 M NaF, $K_a = 7.2\times10^{-4}$].

احسب التغير الحاصل في قيمة الــ PH عند إضافة (٠,١) مول من NaOH الصلب لمحلول منظم حجمه (2 L) يتكون مـــن (HF 0.5 M، 0.72 M NaF، $K_a = 7.2\times10^{-4}$).

***Solution:***

١) PH قبل إضافة NaOH

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PK_a = -\log K_a = -\log (7.2\times10^{-4}) = 3.14$$

$$PH = 3.14 + \log \left(\frac{0.72}{0.5}\right) = 3.3$$

٢) PH بعد إضافة 0.1 مول من NaOH

❋ نحسب عدد مولات (HA)، ($A^-$) قبل الإضافة.

$$n_{(HA)} = M\times V = 0.5 \times 2 = 1 = 1\ mol$$

$$n_{(A^-)} = M\times V = 0.72 \times 2 = 1.44\ mol$$

❋ نحسب عدد مولات (HA)، ($A^-$) بعد الإضافة

عند إضافة (NaOH) فإن عدد مولات $A^-$ يزداد و HA يقـل بمقـدار عدد مولات NaOH المضافة.

$$n_{HA_{\text{الجديد}}} = n_{HA} - n_{NaOH} = 1 - 0.1 = 0.99\ mol$$

$$n_{A^-_{\text{الجديد}}} = n_{A^-} + n_{NaOH} = 1.44 + 0.1 = 1.54\ mol$$

$$\Rightarrow [HA]_{\text{الجديد}} = \frac{n}{v} = \frac{0.99}{2} = 0.495\ M$$

$$\underset{\text{الجديد}}{\left[A^-\right]} = \frac{n}{v} = \frac{1.54}{2} = 0.77\ M$$

$$\Rightarrow PH = PK_a + \log \frac{\left[A^-\right]}{\left[HA\right]}$$

$$PH = 3.14 + \log\left(\frac{0.77}{0.495}\right) = 3.33$$

$$PH_{chnage} = |3.3 - 3.33| = 0.03$$ (تغير بسيط جداً)

PH التغير بالـ

***Example:***
Calculate the PH of the solution that results when 0.10 mol gaseous HCl is added to (1 L) of buffered solution (0.4 M $NH_4Cl$), (0.25 M $NH_3$), ($K_b = 1.8\times10^{-5}$).

احسب PH لمحلول يتكون من إضافة (0.1) مول من غاز (HCl) لمحلول مـــنظم بحجـــم (1 L) يتكـــون مـــن ($NH_4Cl$ 0.4 M، $NH_3$ 0.25 M، $K_b=1.8\times10^{-5}$).

***Solution:***

نحسب عدد مولات (HA) ، (A−) قبل إضافة (HCl)

$$n_{HA} = M \times V = 0.4 \times 1 = 0.4\ mol$$

$$n_{A^-} = M \times V = 0.25 \times 1 = 0.25\ mol$$

❋ نحسب عدد المولات بعد الإضافة

عند إضافة HCl فإن عدد مولات (HA) يزداد و($A^-$) يقل

$$\underset{\text{الجديد}}{n_{HA}} = n_{HA} + n_{HCl} = 0.4 + 0.1 = 0.5\ mol$$

$$n_{A^-} = n_{A^-} - n_{HCl} = 0.25 - 0.1 = 0.15 \text{ mol}$$
الجديد

$$[HA] = \frac{n}{v} = \frac{0.5}{1} = 0.5 \text{ M}$$

$$[A^-] = \frac{n}{v} = \frac{0.15}{1} = 0.15 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56\times10^{-10} \Rightarrow PK_a = 9.25$$

$$PH = PK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 9.25 + \log\left(\frac{0.15}{0.5}\right) = 8.73$$

## Buffer Capacity — سعة المحلول المنظم

هي كمية البروتونات ($H^+$) أو أيون الهيدروكسيد ($OH^-$) الذي يقوم المحلول المنظم بامتصاصه دون تغيير ملحوظ على الـ PH.

Amount of protons or hydroxide ions the buffer can absorb without a significant change in PH.

* تتحدد سعة المحلول المنظمة بكمية [HA] و [$A^-$].

* The capacity of buffered solution is determined by the magnitudes of [HA] and [$A^-$].

***Example:***

Calculate the ratio ([HA] / [A⁻]) required for benzoic acid ($Ka = 6.4\times10^{-5}$) and it's sodium salt to yield a PH of 4.3.

احسب نسبة ([HA] / [A⁻]) اللازمة من حمض البنزويك ($K_a = 6.4\times10^{-5}$) وحمضه المرافق لإنتاج محلول له (PH = 4.3).

***Solution:***

$$PH = PK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PK_a = -\log(6.4\times10^{-5}) = 4.194$$

$$4.3 = 4.194 + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log\frac{[A^-]}{[HA]} = 3.4 - 4.194$$

$$\log\frac{[A^-]}{HA} = 0.106$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \text{anti}\log 0.106$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 1.28$$

$$\Rightarrow \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{1}{1.28} = 0.78$$

## أسئلة عامة على الوحدة

**For a 0.18 M solution of propionic acid ($CH_3CH_2COOH$) with a Ka of $1.34 \times 10^{-4}$, encircle the correct statement:**

a. the molar concentration of $H_3O^+$ is $6.44 \times 10^{-12}$ M.
b. one cannot assume that $[H_3O^+]=]CH_3CH_2COOH]$
c. one cannot assume that the equilibrium molar concentration of propionic acid is equal to 0.18 M
d. the pOH=11.69

**The correct answer is (b)**

**Calculate the pH of a 0.20 M sodium floride solution. The acid dissociation constant, Ka, for HF is $3.5 \times 10^{-4}$**

a. 8.38 b. 5.62 c. 2.90 d. 7.4

**The correct answer is (b)**

**The solubility product constant for $Mg(OH)_2$ is $1.5 \times 10^{-11}$. encircle the correct statement.**

a. the molar solubility of $Mg(OH)_2$ is $3.2 \times 10^{-4}$ M
b. in a saturated solution of $Mg(OH)_2$, the molar concentration of $[OH^-]$ is $1.5 \times 10^{-4}$ M
c. the pH of a saturated solution of Mg(OH)2 is 10.51
d. all of the above statements are correct

**The correct answer is (b)**

**Calculate the molar solubility of $Pt(OH)_2$ given that its Ksp is $1 \times 10^{-35}$**

a. $1.36 \times 10^{-12}$ M
b. $1 \times 10^{-7}$ M
c. $1 \times 10^{-17}$ M
d. $5 \times 10^{-2}$ M

**The correct answer is (a)**

Use activities to calculate the molar solubility of $Zn(OH)_2$ in a solution that contained 0.017 M $K_{2SP}$=$O_4$, given that the Ksp for $Zn(OH)_2$ is equal to $3.0 \times 10^{-16}$

a. $6.2 \times 10^{-6}$
b. $5.3 \times 10^{-7}$
c. $3.8 \times 10^{-4}$
d. $1.9 \times 10^{-3}$

**The correct answer is (a)**

***Solution:***

$$K_2SO_4 \longrightarrow 2\,K++SO_4^{-2}$$

$$0.017\,M \qquad 2 \times 0.017 \quad 0.017$$

$$= 0.034\,M$$

$$\mu = \frac{1}{2}((0.034)(1)^2) + ((0.017\,(-2)^2) = 0.051 = 0.05$$

$$Zn(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2\,OH^-$$
$$\qquad\qquad\qquad X \qquad 2X$$

$$Ksp = (a_{Zn^{+2}})(a_{OH^-})$$

$$Ksp = (\gamma_{Zn^{+2}})(\gamma_{OH^-})^2\ [Zn^{+2}][OH^-]^2$$

ومن الجدول الذي يعطي قيم γ عند μ=0.05

$$\Rightarrow \gamma_{Zn^{+2}} = 0.48 \qquad \gamma_{OH^-} = 0.81$$

**The solubility product constant for FeS is $8.0 \times 10^{-19}$. Calculate the equilibrium solubility of FeS in a solution with a constant $[H_3O^+]$ of $1.0 \times 10^{-4}$ M given that.**

**$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ $K_{a1} = 9.6 \times 10^{-8}$.**
**$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$ $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-14}$.**

a) $3.5 \times 10^{-4}$ M. b) $6.2 \times 10^{-1}$ M.

c) $3.9 \times 10^{-9}$ M. d) $6.8 \times 10^{-5}$ M.
e) $2.5 \times 10^{-3}$ M.

**The correct answer is (e)**

**The solubility products for a series of iodates are:-**
**$AgIO_3$ $K_{sp} = 3.0 \times 10^{-8}$**
**$Sr(IO_3)_2$ $K_{sp} = 3.3 \times 10^{-7}$**
**$La(IO_3)_3$ $K_{sp} = 6.2 \times 10^{-12}$**

**The order of decreasing molar solubilities of these compounds in water is :-**

a) $La(IO_3)_3 > Sr(IO_3)_2 = AgIO_3$
b) $La(IO_3)_3 > Sr(IO_3)_2 > AgIO_3$
c) $AgIO_3 > La(IO_3)_3 > Sr(IO_3)_2$
d) $La(IO_3)_3 = Sr(IO_3)_2 > AgIO_3$
e) $Sr(IO_3)_2 > La(IO_3)_3 > AgIO_3$

**The correct answer is (e)**

**Solution:**

1)

$$AgIO_{3(s)} \rightleftharpoons \underset{X}{Ag^+} + \underset{X}{IO_3^-}$$

$Ksp = [Ag^+][IO_3^-]$

$3 \times 10^{-8} = (X)(X)$

$\Rightarrow X = \sqrt{3 \times 10^{-8}} = 1.73 \times 10^{-4}$ M

2)

$$Sr(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons \underset{X}{Sr^{+2}} + \underset{2X}{2\,IO_3^-}$$

$Ksp = [Sr^{+2}][IO_3^-]^2$

$3.3 \times 10^{-7} = (X)(2X)^2$

$3.3 \times 10^{-7} = 4X^3$

$\Rightarrow X = \sqrt[3]{\dfrac{3.3 \times 10^{-7}}{4}} = 4.35 \times 10^{-4}$ M

3)

$$La(IO_3)_{3(s)} \rightleftharpoons La^{+3} + 3\,IO_3^-$$

$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad X \quad\quad\quad 3X$$

$Ksp = [La^{+3}]\,[IO_3^-]^3$

$6.2 \times 10^{-12} = (X)\,(3X)^3$

$6.2 \times 10^{-12} = 27\,X^4$

$$\Rightarrow X = \sqrt[4]{\frac{6.2 \times 10^{-12}}{27}} = 6.92 \times 10^{-4}\ M$$

$$\Rightarrow Sr(IO_3)_2 \;\rangle\; La(IO_3)_3 \;\rangle\; AgIO_3$$

$\longleftarrow$

Molar Solubility ↑

للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الوحـــدة السادسة
# Chapter Six

# تأثير المحاليـــل الكهرليـــة على الإتزان الكيميائي

# Effect Electrolytes on Chemical Equilibria

في الوحدات السابقة كان تعاملنا في حساب ثوابت الإتــزان ( equilibrium constant) وبــاقي الحــسابات علـــى التركيــز المــولاري ( Molar concentration) للمواد على فرض أن هذا التركيز هو التركيــز الفعلـــي للمادة داخل المحلول.

في هذه الوحدة سوف ننتقل لمصطلح أكثر دقة وفاعلية من التركيــز وهــو الفاعلية ((activity (a)) والتي تدل على التركيــز الحقيقـــي للمـــادة داخـــل المحلول، ونـــستطيع إيجـــاد الفاعليـــة مـــن معامـــل الفاعليـــة ( activity coefficient (γ)) والتركيز المولاري للمادة ([A]).

تتساوى الفاعلية والتركيز المولاري عن تراكيز منخفضة للمواد ( dilluted solutions)، لذلك في هذه المحاليل نستطيع استخدام التركيز المولاري بدل الفاعلية.

كان تأثير الأيونات (Electrolytes) في الوحدات السابقة كـــان محـــصوراً بالأيون المشترك (common ion) الذي يدخل بشكل مباشر في الحسابات، أما في هذه الوحدة سوف ندرس تأثير باقي الأيونات فـــي المحلـــول وذلـــك بحساب القوة الأيونية ((Ionic strength (μ)) وتأثيرها المباشر على معامل الفاعلية (activity coefficient) وبذلك على الفاعلية.

Such equilibria are also affected by the concentrations of electrolytes in solution that may not participate directly in the reaction.

في الوحدات السابقة كنا نتعامل مع ثوابت يطلق عليها اسم ثوابت الديناميكية الحرارية (Thermodynamics constants) وهي (Kb, Ka, Ksp, ......) والتي كانت تعتمد على التركيز المولاري ([A]) في حساباتها.

***Example:***

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

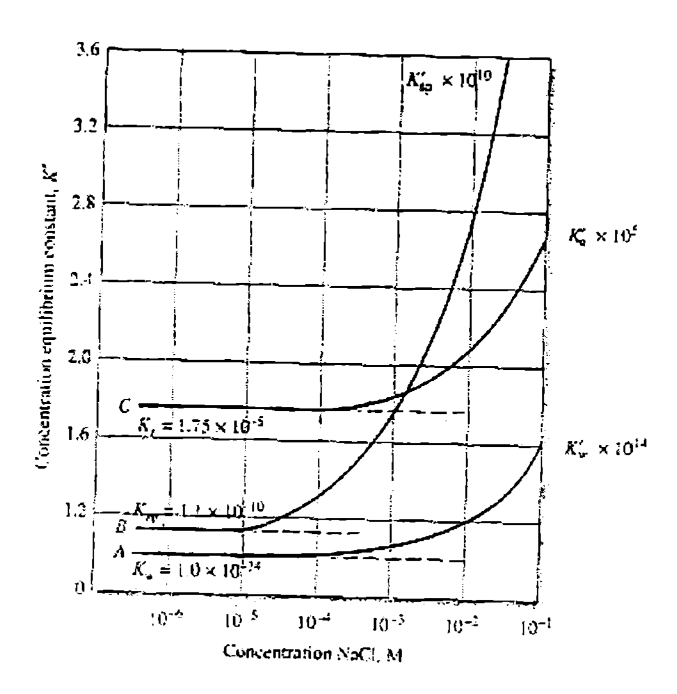
أما في هذه الوحدة سيكون تعاملنا مع ثوابت يطلق عليها اسم الثوابت التحليلة (analytical constans) وهي ( `Ka` , `Kb` ,`Ksp`,.....) والتـي تعتمـد على الفاعلية في حساباتها.

***Example:***

$$Ka = \frac{[a_{H_3O^+}][a_{A^-}]}{[a_{HA}]}$$

كما قلنا في بداية هذه الوحدة أنه عند تراكيز منخفضة فإن التركيز المولاري يتساوى مع الفاعلية وبذلك تصبح الثوابت الديناميكية الحرارية

analytical ) والثوابـــت التحليليـــة (Thermo dynamics constants) (constants متساويان والرسم التالي يوضح هذه النقطة




## تأثيـــر القــــوى الأيونيــــة

## The effect of ionic strength

سوف ندرس تأثير الأيونات بتراكيز الأيونات وشحنتها على المحلول وذلــك بحساب ما يدعى بالقوى الأيونية ((Ionic strength (μ)

حفظ

$$\mu = \frac{1}{2}([A] Z_A^{\,2} + [B] Z_B^{\,2} + [C] Z_C^{\,2} + \ldots\ldots\ldots$$

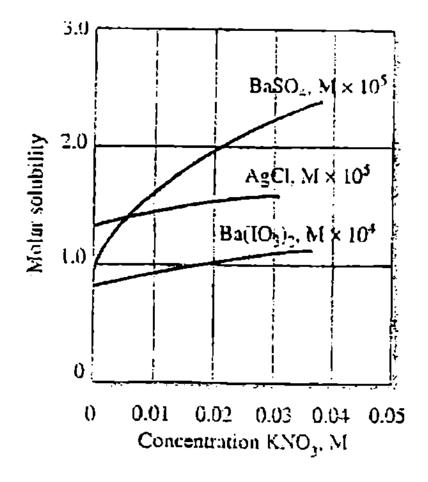
[A], [B], [C] = concentration of the ionic A, B, C.

تراكيز الأيونات A, B, C

Z = charge of the ions شحنة الأيونات

ويكون حساب القوى اللأيونية لجميع الأيونات في المحلول

لاحظ هذه الرسمة تدل على مـــدى تـــأثير الذائبيـــة (solubility) لـــبعض المركبات بالقوى الأيونية (μ) المتمثلة بتركيز ($KNO_3$)




ونلاحظ من هذه الرسمة أنه كلما زادت القوى الأيونيـــة (μ) (بزيـادة تركيـز $KNO_3$) إزدادت الذائبية (Solubility)

$[KNO_3] \uparrow \Rightarrow \mu \uparrow \Rightarrow$ Solubility $\uparrow$

***Example:***
Calculate the ionic strength of:
(a) a 0.1 M solution of $KNO_3$
(b) a 0.1 M solution of $Na_2SO_4$

احسب القوى الأيونية لـ:
(a) محلول بتركيز (0.1 M) من $KNO_3$
(b) محلول بتركيز (0.1 M) من $Na_2SO_4$

***Solution:***

a) $KNO_3 \longrightarrow K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$

0.1 M　　0.1 M　　0.1 M

لأنه تفكك كامل

$$\mu = \frac{1}{2}\left[(0.1)(1)^2 + (0.1)(-1)^2\right] = 0.1\,M$$

b) $Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{-2}$

0.1 M　　0.2 M　　0.1 M

(0.1 x 2)

$$\mu = \frac{1}{2}\left[(0.2)(1)^2 + (0.1)(-2)^2\right] = 0.3\,M$$

***Example:***

What is the ionic strength of a solution that is 0.05 M in $KNO_3$ and 0.1 M in $Na_2SO_4$?

احسب القوى الأيونية لمحلول يتكون من (0.05 M) من $KNO_3$ و ( 0.1 M) من $Na_2SO_4$؟

***Solution:***

نلاحظ وجود كلا المركبين في نفس المحلول

$$KNO_3 \longrightarrow K^+ + NO_3^-$$

0.05 M     0.05 M     0.05 M

$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{-2}$$

0.1 M     0.2 M     0.1 M

$$\mu = \frac{1}{2}\left[(0.05)(1)^2 + (0.05)(-1)^2 + (0.2)(1)^2 + (0.1)(-2)^2\right]$$
$$= 0.35\,M$$

نستطيع إيجاد القوى الأيونية (μ) بطريقة أخرى حسب نوع الأيون، وبالنظر إلى هذا الجدول:

## ***Effect of charge in ionic strength***

| ***Type Electrolyte*** | ***Example*** | ***Ionic Strength**** |
|---|---|---|
| 1:1 | NaCl | c |
| 1:2 | $Ba(NO_3)_2$, $NA_2SO_4$ | 3c |
| 1:3 | $Al(NO_3)_3$, $Na_3PO_4$ | 6c |
| 2:2 | $MgSO_4$ | 4c |

***c =molarity of the salt**

(c) تمثل تركيز المركب الأصلي.

نلاحظ أنه باستطاعتنا حساب القوى الأيونية (μ) مباشرة من تركيز المركب أو الملح.

***Example:***

a) 0.1 M $KNO_3$
$KNO_3$ (1:1) ⇒ $\mu = c = 0.1$ M

b) 0.1 M $Na_2SO_4$
$Na_2SO_4$ (1:2) ⇒ $\mu = 3c = 3 \times 0.1 = 0.3$

c) 0.1 M $MgSO_4$
$MgSO_4$ (2:2) ⇒ $\mu = 4c = 4 \times 0.05 = 0.2$ M

## معامل الفاعلية (γ) Activity coefficient

نستطيع حساب الفاعلية م($a_x$) من التركيز المولاري ([X]) ومعامل الفاعلية (γ) حسب المعادلة التالية:

$$a_x = [X]\ \gamma_x$$

ونستطيع إيجاد $\gamma_x$ بالاعتماد على القوى الأيونية ونوع الأيون المراد حساب الفاعلية له حسب الجدول التالي:

### *Activity Cofficients for ions at 25ºC*

| Ion | | Activity Cofficients at Indicated Ionic Strength | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a_x$, nm | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| $H_3O^+$ | 0.9 | 0.967 | 0.934 | 0.913 | 0.85 | 0.83 |
| $Li^+$, $C_6H_5COO^-$ | 0.6 | 0.966 | 0.930 | 0.907 | 0.83 | 0.80 |
| $Na^+$, $IO_3^-$, $HSO_3^-$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, $OAc^-$ | 0.4 - 0.45 | 0.965 | 0.927 | 0.902 | 0.82 | 0.77 |
| $OH^-$, $F^-$, $SCN^-$, $HS^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4^-$, $BrO_3^-$, $IO_3^-$, $MnO_4^-$ | 0.35 | 0.965 | 0.926 | 0.900 | 0.81 | 0.76 |
| $K^+$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $NO_2^-$, $NO_3^-$, $HCOO^-$ | 0.3 | 0.965 | 0.925 | 0.899 | 0.81 | 0.75 |
| $Rb^+$. $Cs^+$, $Tl^+$, $Ag^+$, $NH_4^+$ | 0.25 | 0.965 | 0.925 | 0.897 | 0.80 | 0.75 |
| $Mg^{2+}$, $Be^{2+}$ | 0.8 | 0.872 | 0.756 | 0.690 | 0.52 | 0.44 |
| $Ca^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Phthalate^{2-}$ | 0.6 | 0.870 | 0.748 | 0.676 | 0.48 | 0.40 |
| $Sr^{2+}$, $Ba^{2-}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $S^{2-}$ | 0.5 | 0.869 | 0.743 | 0.668 | 0.46 | 0.38 |
| $Pb^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ | 0.45 | 0.868 | 0.741 | 0.665 | 0.45 | 0.36 |
| $Hg_2^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Cr_4^{2-}$, $HPO_4^{2-}$ | 0.40 | 0.867 | 0.738 | 0.661 | 0.44 | 0.35 |
| $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$ | 0.9 | 0.737 | 0.540 | 0.443 | 0.24 | 0.18 |
| $PO_4^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0.4 | 0.726 | 0.505 | 0.394 | 0.16 | 0.095 |
| $Th^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Ce^{4+}$, $Sn^{4+}$ | 1.1 | 0.587 | 0.348 | 0.252 | 0.10 | 0.063 |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | 0.5 | 0.569 | 0.305 | 0.200 | 0.047 | 0.020 |

دائماً تكون قيمة معامل الفاعلية ($1 \geq \gamma_x$)

عند تركيز منخفض جداً للمحلول (very diluted solution) يصبح معامل الفاعلية يساوي واحد وبذلك تتساوى كل من الفاعلية ($a_x$) والتركيز المولاري ($[X]$)

$a_x = [X]\,\gamma_x$

at very diluted solution $\Rightarrow \gamma_x = 1$

$\Rightarrow a_x = [X]$

ولإعطاء مثال على كيفية التعامل مع الفاعلية في الحسابات نعود إلى قـــانون ثابت حاصل ضرب الذائبية (Solubility product constant (Ksp))

$$X_m Y_{n(s)} \rightleftharpoons m\,X^{-n} + \quad n\,Y^{-m}$$

$\Rightarrow Ksp = (a_x)^m\,(a_y)^n$

ونتذكر بأن

$a_x = [X]\,\gamma_x$

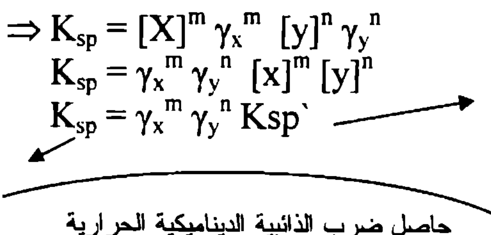
$\Rightarrow K_{sp} = [X]^m\,\gamma_x^m\ \ [y]^n\,\gamma_y^n$

$K_{sp} = \gamma_x^m\,\gamma_y^n\ \ [x]^m\,[y]^n$

$K_{sp} = \gamma_x^m\,\gamma_y^n\,Ksp`$

هذا هو حاصل ضرب الذائبية التركيزي

Concentration solubility product constant




$\gamma_x, \gamma_y$ = هي معاملات الفاعلية للأيونات الناتجة، نجدها من الجداول السابقة.

## صفات معامل الفاعلية (γ)

## Properties of activity coefficient

١. معامل الفاعلية يقيس الأيون أو الجزئ من خلال تأثرها بالإتزان الموجود فيه.

The activity coeffient measure the effectiveness with which that species influences an equilibrium in which it is aparticipant.

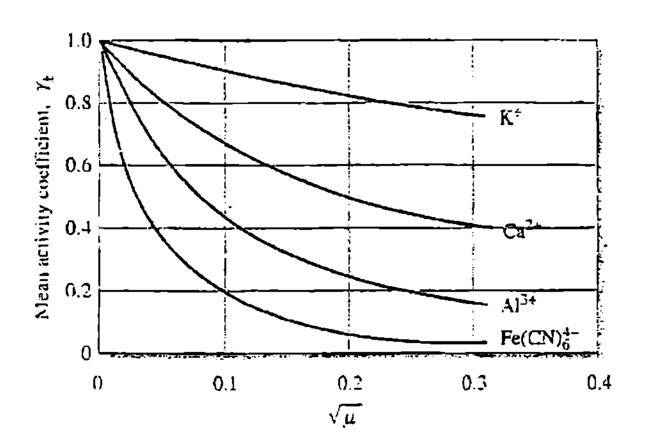
وعند تركيز منخفض جداً (كما ذكرنا سابقاً) فإن قيمة (γ) تقترب من (1) وهذا يؤدي إلى أن تصبح ($a_x$=[x]) ويؤدي أيضاً إلـــى ($K_{sp} = K_{sp}`$) ($K_a = Ka`$) ($K_b = K_b`$).

٢. معامل الفاعلية لأي جزئ لا يعتمد طبيعة الأيون لكن يعتمد على القــوى الأيونية للمحلول.

The activity coefficient for a given species in independent of the nature of electrolyte and dependent only on the ionic strength.

٣. معامل الفاعلية يصغر كلما زادت الشحنة المحمولة للأيون المراد حساب معامل الفاعلية له والرسمة التالية توضح هذه النقطة.

Activity coefficient of an ion departs farther from unity as the charge carried by the species increase.




نلاحظ من هذه الرسمة

$$\text{Charge} \uparrow \Rightarrow \mu \uparrow \Rightarrow \gamma \downarrow$$

٤. معامل الفاعلية للجزيئات غير المشحونة يساوي (1) بغض النظر عـن قيمة القوى الأيونية بالمحلول.

Activity coefficient of uncharged molecule is approximately unity regardless of ionic strength.

٥. عند نفس القوى الأيونية فإن الأيونات التي تمتلك نفس الشحنة تمتلك نفس معامل الفاعلية ($\gamma$) والجدول الذي يعطي قيم معامل الفاعليـة للأيونـات يوضح هذه النقطة.

At any given ionic strength, the activity coefficient of ions of the same charge are approximently equal.

## The Debye – Hückel Equation.

نستطيع من هذه المعادلة حساب معامل الفاعلية ($\gamma$) لأيون معين على شحنته ومعدل حجمه وهي كالتالي:

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 (Z_x)^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3\, \alpha_x \sqrt{\mu}}$$

$\gamma_x$ = activity coefficient معامل الفاعلية
$Z_x$ = charge on the species x شحنة الأيون
$\mu$=ionic strength of the solution القوى الأيونية للمحلول
$\alpha_x$ = effective diameter of the hydrated ion (x) (nm)
القطر الفعال لأيون (x) المائي بوحدة (nm)

***Example***:
Calculate the activity coeffient for $Hg^{2+}$ in a solution that has an ionic strength of 0.085 M. use 0.5 nm for the effective diameter of the ion.

احسب معامل الفاعلية لأيون $Hg^{2+}$ في محلول يمتلك قوى أيونيـــة تـــساوي (0.085 M)، استخدم (0.5 nm) كقيمة قطر الأيون الفعال؟

***Solution:***

$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0.51 (2)^2 \sqrt{0.085}}{1 + 3.3 \times 0.5 \sqrt{0.085}} = 0.397$$

ولو عدنا إلى الجدول السابق الـذي يعطـي قـيم ($\gamma_x$) لوجـدنا أنـه عنـد ($M=0.085$) لوجدنا أن قيمة ($\gamma_{Hg2+}$) = 0.4) وهي قيمة قريبة لهذا الرقم.

## حسابات الاتزان باستخدام معامل الفاعلية

## Equilibruim calculations using octivity coefficient

سوف أوضح الآن بعض الأمثلة على مواضيع مرت معنـا وهـي ثوابـت الاتزان لكن باستخدام الفاعلية (a) بدل التراكيز.

***Example:***

Find the relative error introduced by neglecting activities in calculating the solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a 0.033 M solution of $Mg(IO_3)_2$, the thermodynamic solubility product for $Ba(IO_3)_2$ is $1.57 \times 10^{-9}$.

احسب الخطأ النسبي الناتج عن حذف الفاعلية في حساب ذائبيـة $Ba(IO_3)_2$ في محلول يتكون من ($0.033\ M$) من $Mg(IO_3)_2$ ، ثابت حاصل ضـرب الذائبية الديناميكية الحرارية ($Ksp=1.57 \times 10^{-9}$) لـ $Ba(IO_3)_2$؛

***Solution:***

سوف أقوم بحساب الذائبية بطريقتين

١) بالطريقة القديمة وهي باستخدام التراكيز ([ ]) في عملية الحساب.

$$Ba(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(s)} + 2\,IO^-_{3(aq)}$$

X　　2 X

$$Mg(IO_3)_{2(aq)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(s)} + 2\,IO^-_{3(aq)}$$

0.033 M　　0.033 M　　0.066 M

$$\Rightarrow K_{sp} = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]_2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.066 + 2X)^2$$

تهمل لأن قيمة Ksp صغيرة جداً

$$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.066)^2$$

$$\Rightarrow X = 3.6 \times 10^{-7}\ M$$

٢) بالطريقة الحديثة وهي استخدام الفاعلية (a) بدل التراكيز.

$$Ksp = (a_{Ba+2})\,(a_{IO3-})^2$$

$$Ksp = (\gamma_{Ba+2}\,[Ba^{+2}])\,(\gamma_{IO3-}\,[IO_3^-])^2$$

$$Ksp = (\gamma_{Ba+2})\,(\gamma_{IO3-})^2\,[Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$$

$$\frac{Ksp}{(\gamma_{Ba^{+2}})(\gamma_{IO_3^-})^2} = [Ba^{+2}][IO_3^-]$$

وهي تساوي `Ksp

ولإيجاد كل من $(\gamma_{Ba+2})$ $(\gamma_{IO3-})$ لابد من حساب القوى الأيونية $(\mu)$ أولاً ثم العودة للجدول السابق.

$$Mg(IO_3)_{2(aq)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(s)} + 2\,IO^-_{3(aq)}$$

0.033 M　　　0.033 M　　　0.066 M

$$\mu = \frac{1}{2}[0.033(2)^2 + 0.066(-1)^2]$$
$$= 0.099\,M \approx 0.1\,M$$

وبالعودة للجدول السابق

$\gamma_{Ba^{+2}} = 0.38$

$\gamma_{IO3^-} = 0.77$

$$\frac{1.57\times10^{-9}}{(0.38)(0.77)^2} = (X)(0.066 + 2X)^2$$

تهمل

$$6.97\times10^{-9} = (X)(0.066)^2$$
$$X = 1.6\times10^{-6}\ M$$

من الخطوة الأولى　　　من الخطوة الثانية

$$\text{Relative error} = \frac{(3.6\times10^{-7}) - (1.6\times10^{-6})}{1.6\times10^{-6}}\times100\%$$
$$= -77\%$$

***Example:***

Use activities to calculate the hydronium ion concentration in a 0.120 M solution of $HNO_2$ that is also 0.050 M in NaCl. What is the relative percent error incurred by neglecting activity corrections?

استخدم الفاعلية لحساب تركيز أيون الهيدرونيوم في محلول بتركيز ( 0.120 M) من $HNO_2$ ويحتوي أيضاً (0.05 M) من NaCl، وما هــو الخطــأ النسبي عند عدم استخدام الفاعلية واستخدام التراكيز ($Ka=7.1 \times 10^{-4}$)

***Solution:***

١) سأقوم بحساب $[H_3O^+]$ بالاعتماد على التراكيز

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO^2]}$$

ونتذكر من الوحدات السابقة

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ka \times [HA]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{7.1 \times 10^{-4} \times 0.12} = 9.23 \times 10^{-3} \text{ M}$$

٢) باستخدام الفاعلية

يجب حساب (Ksp`) أولاً ثم نطبق القانون السابق

$$Ka = \frac{(a_{NO_2^-})(a_{H_3O^+})}{(a_{HNO_2})}$$

$$Ka = \frac{(\gamma_{NO2-}\ [NO_2^-]\ (\gamma_{H_3O}\ +[H_3O^+])}{(\gamma_{HNO3}\ [H_{NO_2}])}$$

$$\frac{Ka\ \gamma_{HNO_2}}{\gamma_{NO2-}\ \gamma_{HNO3}} = \frac{[NO_2^-]\ [H_3O^+]}{[H_{NO_2}]}$$

نقوم بحساب ($\mu$) لإيجاد الفاعلية ($\gamma_{NO2-}, \gamma_{H3O+}, \gamma_{HNO2}$)

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

0.05 M 0.05 M 0.05 M

$$\mu = \frac{1}{2}[0.05\,(1)^2 + 0.05\,(-1)^2] = 0.05\,M$$

من جدول معاملات الفاعلية السابق

$\gamma_{NO2-} = 0.81$
$\gamma_{H3O+}, = 0.85$
$\gamma_{HNO2} = 1$ (لأنه جزئ متعادل بدون العودة للجدول)

$$Ka' = \frac{7.1\times10^{-4}\times1}{0.85\times0.81} = 1.03\times10^{-3}$$

$$\Rightarrow [H3O^+] = \sqrt{Ka'\times[HA]}$$

$$= \sqrt{1.03\times10^{-3}\times0.12} = 1.11\times10^{-2}\ M$$

$$\text{Relative error} = \frac{(9.2\times10^{-3}) - (1.11\times10^{-2})}{1.11\times10^{-2}}\times100\% = -17\%$$

## أسئلة عامة على الوحدة

**Encircle the correct statement**

a. the concentration based solubility product constant is always lower than the thermodynamic Ksp.
b. For a solution having a constant ionic strength, the activity coefficient for $Zn^{2+}$ is higher than the activity coefficient for $Na^{+}$
c. Activities are always lower than equilibrium molar concentrations in the presence of an electrolyte.
d. An infinite dilution, one should perform equilibrium calculations using activities not equilibrium molar concentrations.

**The correct answer is (c)**

**Encircle the correct statement**

a. Activity coefficients decrease with increased charge
b. Even at high ionic strengths, the activity is equivalent to the molar concentration for a molecule such as $CH_3COOH$
c. Values of the thermodynamic equilibrium constants approached the concentration-based, only in low ionic strength solutions.
d. All of the above statements are correct.

**The correct answer is (a)**

**Use activities to calculate the colubility of La $(IO_3)_3$ in 0.0167 m solution of $Ba(NO_3)_2$, given that Ksp for $La(IO_3)_3$= 1.0 x $10^{-11}$**

b. 3.3 x $10^{-8}$ a. 8.1 x $10^{-14}$

d. 6.6 x $10^{-9}$ c. 1.4x$10^{-3}$ M

**The correct answer is (c)**

***Solution:***

$$BaNO_3 \longrightarrow Ba^{+2} + 2\,NO_3^-$$

0.0167 M 0.0167 M $2 \times 0.0167 = 0.134$ M

$$\Rightarrow \mu = \frac{1}{2}\Big((0.0167)(2)^2\Big) + \Big((0.134)(-1)^2\Big)$$

$$La(IO3)_{3(s)} \longrightarrow La^{+2} + 3\,IO_3^{-1}$$

X 3X

$$Ksp\,(aLa^{+3})\,(aIO_3^-)^2$$

$$Ksp = (\gamma La^{+3})\,(\gamma IO_3^-)3\,[La^{+3}][IO_3^-]^3$$

ومن الجداول الخاصة المعطاة في الوحدة لقيم (γ)

$$\Rightarrow \gamma_{La^{+3}} = 0.18$$

$$\gamma_{IO_3^-} = 0.78$$

$$1 \times 10^{-11} = (0.18)(0.78)^3 \quad (X)(3X)^3$$

$$X = 4\sqrt{\frac{1 \times 10^{-11}}{(0.18)(0.78)^3 \times 27}} = 1.44 \times 10^{-3}$$

**Encircle the correct statement:**

a) The concentration based solubility product constant is always lower than the thermodynamic Ksp.

b) For a solution having a constant ionic strength, the activity coefficient for $Zn^{2+}$ is higher than the activity coefficient for $Na^{+}$.

c) Activities are always lower than equilibrium molar concentrations in the presence of an electrolyte.

d) At infinite dilutions, one should perform equilibrium calculations using activities not equilibrium molar concentrations.

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**Use activities to calculate the $[H_3O^+]$ in a solution of 0.50 M benzoic acid in the presence of 0.025 M $MgSO_4$ (the thermodynamic equilibrium constant, Ka = $6.3 \times 10^{-5}$.**
**$C_6H_5COOH$ ------→ $C_6H_5COO^- + H^+$.**

a) $8.3 \times 10^{-5}$ M b) $9.2 \times 10^{-2}$ M c) 0.021 M
d) $6.9 \times 10^{-3}$ M e) $4.0 \times 10^{-3}$ M

**<u>The correct answer is (d)</u>**

**Solution:**

$$MgSO_4 \longrightarrow Mg^{+2} + SO_4^{-2}$$
$$\begin{matrix} 0.025\,M & & 0.025\,M & 0.025\,M \end{matrix}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left((0.025)(2)^2\right) + \left((0.025)(-2)^2\right)$$
$$= 0.1$$

$$Ka = \frac{(a_{H_3O^+})(a_{C_6H_5COO^-})}{(a_{C_6H_5COOH})}$$

$$Ka = \frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{C_6H_5COO^-})}{(\gamma_{C_6H_5COOH})} \times \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

بالعودة إلى الجدول لايجاد قيم (γ) عند (μ=0.1)

$$\Rightarrow \gamma_{H_3O^+} = 0.83$$
$$\gamma_{CH_3COOH^-} = 0.80$$
$$\gamma_{CH_3COOH} = 1$$ (لأنها مادة متعادلة)

$$6.3 \times 10^{-5} = \frac{(0.83)(0.8)}{1} \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$\Rightarrow K'a = \frac{6.3 \times 10^{-5}}{(0.83)(0.8)} = 9.488 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K'a \times [HA]}$$
$$= \sqrt{9.488 \times 10^{-5} \times 0.5}$$
$$= 6.88 \times 10^{-3}\ M$$

# الوحـــدة السابعـــة
# Chapter Seven

## حل مشاكل الإتزان للأنظمة المعقدة

## Solving Equilibrium problems for complex systems

عند حدوث الإتزان يكون هنالك جزيئات وأيونات غير تلك التي تنـتج عـن الإتزان، وقد يحدث بين هذه الجزيئات والأيونات تفاعل جانبي غير التفاعـل الرئيسي الذي يحدث في الإتزان، لذلك لابد من معرفة هذه التفاعلات الجانبية وتأثيرها على مكونات الإتزان.

***Example:***

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)} \quad \text{.......................} (1)$$

$$SO_4^{-2} + H_3O^{+} \rightleftharpoons HSO_4^{-1} + H_2O \quad \text{.......................} (2)$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + OH^{-} \quad \text{.......................} (3)$$

المعادلات الأولى تمثل التفكك الجزئي (الذائبية) لراسب ($BaSO_4$) والـذي ينتج كل من ($SO_4^{-2} + Ba^{+2}$) وكما نعلم فإن ($SO_4^{-2}$) يعامل على أنه قاعدة ضعيفة (weak base) يتفاعل مع أيون الهيدرونيوم ($H_3O^{+}$) الموجود أصلاً في الماء (المعادلة رقم 3).

كما نلاحظ أن جزء بسيط من $SO_4^{-2}$ قد تحول إلى $HSO_4^{-}$ وحسب المعادلة رقم (2) لذلك لحل هذا النظام المعقد من المعادلات يحتاج إلى طريقة معينـة سنذكرها لاحقاً.

الآن سوف أذكر بعض النقاط الهامة التي من خلال معرفتها سنتعلم كيفية حل مثل هذا النوع من المعادلات.

## ١) معـــادلات موازنـــة الكتلـــة

## Mass-Balance Equation

كما نعلم فإن كل الجزئيات والأيونات تكون في نفس الوعاء "أي نفس الحجم" لذلك نستطيع استخدام التراكيز في معادلات موازنة الكتلة بدلاً من عدد المولات.

من خلال النظر إلى مجموعة المعادلات والـتمعن فيهـا ومعرفـة المتفكك منها والتركيز التحليلي Analytical Concenration (A) لبعضـها أو مصـادر تكون بعضـها نستطيع كتابة علاقة مباشرة فيمـا بينها، والمثال التالي يوضح هذه الفكرة.

***Example:***

Write mass-balance expressions for a 0.0100 M solution of HCl that is in equilibrium with an excess of solid $BaSO_4$?

أكتب تعبير موازنة الكتلة لمحلول (HCl) بتركيز (0.0100 M) في إتـزان مع كمية زائدة من راسب $BaSO_4$ ؟

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)} \quad \text{......................} (1)$$

$$SO_4^{-2} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^{-1} + H_2O \quad \text{......................} (2)$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \text{......................} (3)$$

***Solution:***

نلاحظ من المعادلة رقم (1) أن

$[Ba^{+2}] = [SO_4^{-2}]$

لكن $(SO_4^{-2})$ لم يبق كما هو بل تفاعل مع $H_3O^+$ ليعطي $(HSO_4^-)$ لــذلك نستنج التالي:

$$[Ba^{+2}] = [SO_4^{-2}] + [HSO_4^{-1}]$$

مصادر $[H_3O^+]$ في هذا المحلول هي مصدرين:

**١) من التفكك الكامل للحمض القوي HCl حسب المعادلة**

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

0.01 M              0.01 M

٢) من المعادلة رقم (3) نستنج بأن

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

لكن جزء من $[H_3O^+]$ تفاعل من $[SO_4^{-2}]$ لينتج $[HSO_4^{-1}]$

الذي تفاعل مع $SO_4^{-2}$ → $[H_3O^+] = [HSO_4^{-1}]$

وبذلك نستنتج بأن

$$[H_3O^+] = 0.01 + [OH^-] - [HSO_4^{-1}]$$

نلاحظ أننا أوجدنا معادلتين لموازنة الكتلة.

***Example:***
Write mass-balance expressions for the system formed when a 0.010 M $NH_3$ solution is saturated with AgBr.
Here, equations for the pertinent equilibria in the solution are:

$$AgBr_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad \text{.................. (1)}$$

$$Ag^+ + NH_3 \longrightarrow AgNH_3^+ \quad \text{.................. (2)}$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad \text{.................. (3)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{.................. (4)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \text{.................. (5)}$$

أكتب تعبير موازنة الكتلة لهذا النظام المتكون مــن (0.010 M $NH_3$) مــع (راسب AgBr)؟

***Solution:***

الأصل من المعادلة رقم (1) أن يكون:

$$[Ag^+] = [Br^-]$$

لكن $[Ag^+]$ تفاعل مع $[NH_3]$ حسب المعادلة رقم (2) لينتج $(Ag(NH_3)^+)$ والذي بدوره تفاعل مــع $NH_3$ مــرة أخــرى (معادلــة رقــم (3)) لينــتج $(Ag(NH_3)_2^+)$.

من هذا نتبين التالي:

$$[Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

من السؤال فإن التركيز التحليلي ($C_{NH_3}$) للأمونيا كان (0.010 M) قبل بداية التفاعل لكن $NH_3$ استهلكت في المعادلات (4,3,2) وهذا يؤدي

$$0.01 = [NH_3] + [NH_4^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

ومن المعادلتين (5,4) نلاحظ وجود مصدرين لأيون الهيدروكسيد

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NH_4^+]$$

استطعنا إيجاد ثلاث معادلات لموازنة الكتلة في هذا السؤال.

**٢)معادلة موازنة الشحنة:**

دائماً في أي محلول أو نظام سيكون معنا هنا، سيكون فيه:

تركيز الشحنة الموجبة (+) = تركيز الشحنة السالبة (−)

No. mol/L negative charge = no. mol/L positive charge

والأمثلة التالية توضح الفكرة.

***Example:***
Write a charge-balance equation for the system:

$$AgBr_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Br^{-} \quad \text{.................. (1)}$$

$$Ag^{+} + NH_3 \longrightarrow AgNH_3^{+} \quad \text{.................. (2)}$$

$$Ag(NH_3)^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+} \quad \text{.................. (3)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+} + OH^{-} \quad \text{.................. (4)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + OH^{-} \quad \text{.................. (5)}$$

أكتب معادلات موازنة الشحنة للنظام التالي؟

دائماً نضرب القيمة المطلقة لشحنة الأيون بتركيز الأيون، وبحيـــث تكـــون الأيونات الموجبة (cations) على طرف والسالبة (anions) على طرف.

$[Ag^{+}] + [Ag(NH_3)_2^{+}] + [Ag(NH_3)_2^{+}] + [H_3O^{+}] + [NH_4^{+}] = [OH^{-}] + [Br^{-}]$

***Example:***
Write a charge-balance equation for an aqueous solution that contains NaCl, $Ba(ClO_4)_2$ and $Al_2(SO_4)_3$

***Solution:***

$$[Na^+] + [H_3O^+] + 2[Ba^+] + 3[Al^{3+}] = [ClO_4^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$$

اكتب معادلة موازنة الشحنة للمحلول المائي الــذي يحتــوي $Al_2(SO_4)_3$, $Ba(ClO_4)_2$, $NaCl$

***Solution:***

نقوم بتفكيك هذه الأملاح أولاً

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

لأنه محلول مائي

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

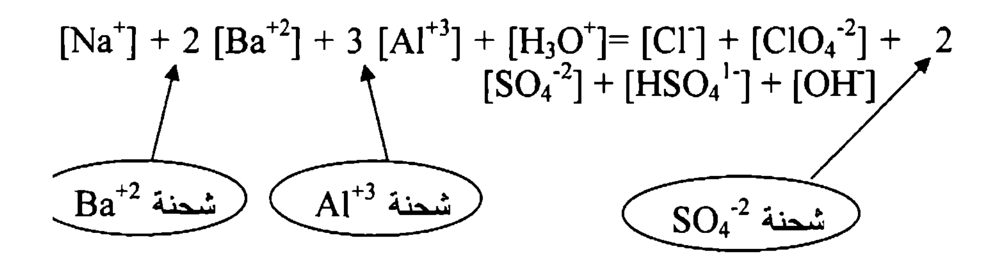
$$Ba(ClO_4)_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2\,ClO_4^-$$

$$Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\,Al^{+3} + 3\,SO_4^{-2}$$

$$SO_4^{-2} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^{-1} + H_2O$$

في كتابة معادلة موازنة الشحنة فإننا لا نهتم بعـــدد مـــولات الأيونـــات بـــل بشحنتها وتركيزها فقط.

$$[Na^+] + 2\,[Ba^{+2}] + 3\,[Al^{+3}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [ClO_4^{-2}] + 2\,[SO_4^{-2}] + [HSO_4^{1-}] + [OH^-]$$



## مراحل حل المشاكل التي تتضمن عدة إتزانات.

## Steps fpr Solving Problems Invovling several Equilibruim

١. اكتب جميع التفاعلات الموزونة بحيث تتضمن جميع الاتزانات.

Write a set of balanced chemical equation for all pertinent equilibria.

٢. إجعل تحديد كمية المواد في الإتزان بدلالة التراكيز.

State the quantity being sought in terms of equilibrium concentrations.

٣. أكتب ثوابت الإتزان ($K_a$, $K_b$, $K_{sp}$, $K_w$) لجميع تفاعلات الاتزان الوارد ذكرها في النقطة رقم (1).

Write equilibrium constant expressions for all equilibria developed in step 1.

٤. أكتب معادلة موازنة الكتلة للنظام.

Write mass-balance expressions for the system.

٥. إذا أمكن أكتب معادلة موازنة الشحنة للنظام.

If possible, write a charge-balance expression for the system.

٦. إحسب عدد التراكيز المجهولــة (unkwon concentrations) وعــدد المعادلات (independent equations) فإذا كان:

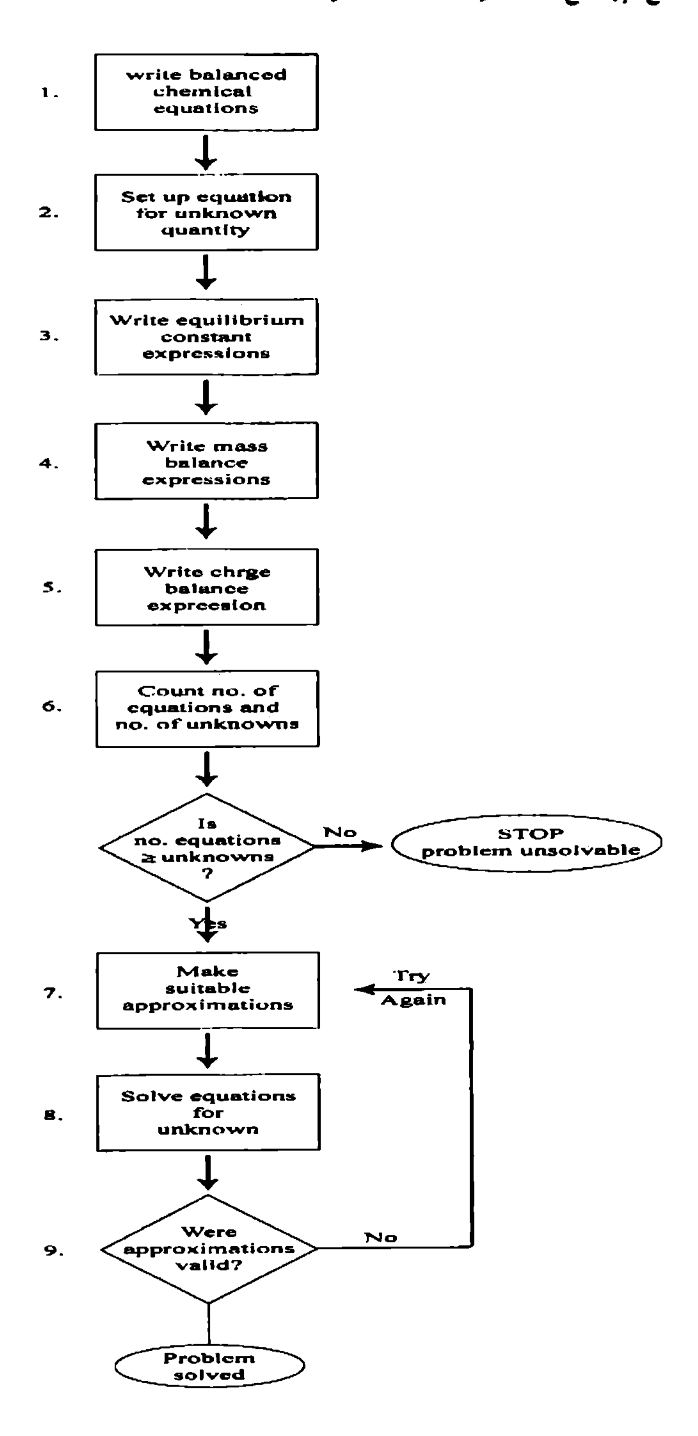
A) عدد المعادلات > عدد المجاهيل ⇐ نكمل الحل.

B) عـــدد المعـــادلات < عدد المجاهيل ⇐ المشكلة غير قابلـة للحل
" Problem unsolves"

٧. إعمل تقريبـــات مناســبة (Suitable approximation) لتقليــل عــدد المجاهيل وبذلك عدد المعادلات اللازمة لحلها.

٨. قم بحل المعادلات وايجاد المجاهيل يدوياً أو بالإعتماد على أجهزة حاسبة في ذلك.

٩. تأكد من صحة التقريب الذي قمت به في الخطوة رقم (7)
Check the validity of the approximations.


1.
write balanced chemical equations
2.
Set up equation for unknown quantity
3.
Write equilibrium constant expressions
4.
Write mass balance expressions
5.
Write chrge balance expreesion
6.
Count no. of equations and no. of unknowns
Is no. equations ≥ unknowns ?
No
STOP problem unsolvable
Yes
7.
Make suitable approximations
Try Again
8.
Solve equations for unknown
9.
Were approximations valid?
No
Problem solved

***Example:***

Calculate the molar solubility of $Mg(OH)_2$ in water ($Ksp=7.1 \times 10^{-12}$)

إحسب الذائبية المولارية لمركب $Mg(OH)_2$ في الماء ($K_{sp}=7.1 \times 10^{-12}$).

***Solution:***

١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{+2}_{(aq)} + 2\,OH^{-}_{(aq)} \qquad \text{................ (1)}$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \qquad \text{................ (2)}$$

تكتب في أي تفاعل أو
إتزان يحدث بالماء

٢. تحديد المجهول (Define the unkown solubility) المجهول هنا هو الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ $Mg(OH)_2$

Solubility of $Mg(OH)_2 = [Mg^{+2}]$

❖ لم نربط الذائبية بتركيز $[OH^-]$ لأن له مصدرين في هذا المحلول.

٣. كتابة تعبيـــر ثوابـــت الإتـــزان ( Write all equilibrium-constant (expression

$$K_{sp} = [Mg^{+2}]\,[OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12} \quad \ldots\ldots\ldots\ (3)$$
$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \ldots\ldots\ldots\ (4)$$

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

بما أن $[OH^-]$ له مصدرين، بحيث كان تركيزه في المعادلة (1) ضعف $[Mg^{+2}]$ ومساوياً لتركيز $[H_3O^+]$ في المعادلة رقم (2).

$$[OH^-] = 2[Mg^{+2}] + [H_3O^+] \quad \ldots\ldots\ldots\ (5)$$

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.

$$[OH^-] = 2[Mg^{+2}] + [H_3O^+]$$

نلاحظ أن معادلة موازنة الشحنة مشابهة لمعادلة موازنة الكتلة "ذكرنا هذه النقطة سابقاً"

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and unkwons

يوجد لدينا ثلاث مجاهيل ($[OH^-]$, $[H_3O^+]$, $[Mg^{+2}]$) ولـــدينا ثـــلاث معادلات ((3), (4), (5)) لذلك نستطيع حل هذه المشكلة.

٧. عمل التقريبات make approximations

بما أن قيمـــة Ksp ($7.1 \times 10^{-12}$) < Kw ($1 \times 10^{-14}$) فهـــذا يـــؤدي أن $[OH^-]$ الصادر من معادلة رقم (1) أكبر بكثير منه في معادلة رقم (3) وهذا يؤدي إلى $[OH^-] >> [H_3O^+]$.

وبالعودة إلى معادلة رقم (5) وهي:

$$[OH^-] = 2\,[Mg^{+2}] + [H_3O^+]$$

نهمل $[H_3O^+]$ لتصبح

$$[OH^-] = 2\,[Mg^{+2}] \;\ldots\ldots\; (6)$$

٨. حل المعادلات Solve the equations

بتعويض معادلة رقم (6) في معادلة رقم (3) بحيث تصبح:

$$7.1 \times 10^{-12} = (2[Mg^{+2}])^2\,[Mg^{+2}]$$
$$7.1 \times 10^{-12} = 4\,[Mg^{+2}]^3$$

$\Rightarrow [Mg^{+2}] = 1.21 \times 10^{-4}$ = solubility

٩. التأكد من الإفتراضات        Check the assumptions

$[OH^-] = 2\,[Mg^{+2}]$
$= 2 \times 1.21 \times 10^{-4} = 2.42 \times 10^{-4}$

$1 \times 10^{-14} = [H_3O^+]\,[OH^-]$
$1 \times 10^{-14} = [H_3O^+]\,[2.42 \times 10^{-4}]$
$\Rightarrow [H_3O^+] = 4.1 \times 10^{-11}$ M

وبهذا نتأكد من أن $[H_3O^+] << [OH^-]$

$4.1 \times 10^{-11}$        $2.41 \times 10^{-4}$

***Example:***
Calculate the solubility of $Fe(OH)_3$ in water

احسب ذائبية $Fe(OH)_3$ في الماء "$Ksp=2 \times 10^{-39}$"

***Solution:***
١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.

$$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Fe^{+3}_{(aq)} + 3\,OH^{-}_{(aq)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$2\,H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

٢. تحديد المجهول (Define the unkown solubility) المجهول هنا هو الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ $Fe(OH)_3$

$$Solubility = [Fe^{+3}]$$

❖ لم نستخدم $[OH^-]$ في حساب الذائبية لأن لها أكثر من مصدر.

٣. كتابة تعبيـر ثوابـت الإتـزان ( Write all equilibrium-constant (expression

$$K_{sp} = [Fe^{+3}]\,[OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$
$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

يوجد مصدرين لـ $[OH^-]$ وهو يساوي ثـلاث أضـعاف $[Fe^{+3}]$ مـن المعادلة رقم (1) ويساوي $[H_3O^+]$ من المعادلة رقم (2)

$$[OH^-] = 3[Fe^{+3}] + [H_3O^+] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.

$[OH^-] = 3[Fe^{+3}] + [H_3O^+]$

معادلة موازنة الشحنة وموازنة الكتلة متشابهتان.

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and unkwons

لدينا ثلاث مجاهيل ($[OH^-]$, $[H_3O^+]$, $[Fe^{+3}]$) ولدينا ثلاث معادلات، لذلك المعادلة قابلة للحل.

٧. عمل التقريبات make approximations

بما أن $(1 \times 10^{-14})$ Kw << Ksp $(2 \times 10^{-39})$

فهذا يؤدي أن $[H_3O^+] >> [Fe^{+3}]$ وبالتعويض في المعادلة رقم (5)

$[OH^-] = [H_3O^+]$ ............ (6)

٨. حل المعادلات Solve the equations

بتعويض معادلة رقم (6) في معادلة رقم (4)

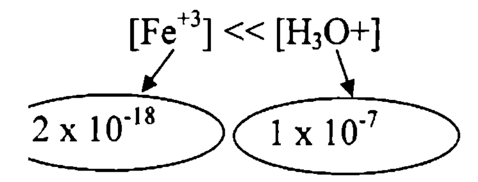
$1 \times 10^{-14} = [OH^-]\,[OH^-]$

$1 \times 10^{-14} = [OH^-]^2$
$\Rightarrow [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$

وبتعويض قيمة $[OH^-]$ الناتجة في معادلة رقم (3)
$2 X 10^{-39} = [Fe^{+3}] [ 1 \times 10^{-7}]^3$
$\Rightarrow [Fe^{+3}] = 2 \times 10^{-18}$ M

Check the assumptions ٩. التأكد من الإفتراضات

كان الافتراض صحيح لأن




***Example:***
Calculate the molar solubility of calcium oxalate in a solution that has been buffered so that its pH is constant and equal to 4.00

احسب الذائبية المولارية لمركب $(CaC_2O_4)$ الموضوع في محلـول مــنظم قيمة (PH) له ثابتة وتساوي (4.00)؟
"$K_{a2}$=5.42 x $10^{-5}$, $K_{a1}$=5.6 x $10^{-2}$, Ksp=1.7x$10^{-9}$"

***Solution:***

١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.

$$CaC_2O_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{+2}_{(aq)} + C_2O^{2-}_{4(aq)} \quad ................ (1)$$

$C_2O_4^{-2}$ الناتج من هذه المعادلة عبارة عن قاعدة (Base) يتفاعل مع المـاء حسب المعادلات التالية:

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^{-1} + H_3O^{+}_{(aq)} \quad ................ (2)$$

$$HC_2O_4^{-1} + H_2O \rightleftharpoons C_2O_4^{-2} + H_3O^{+} \quad ................ (3)$$

| نلاحظ عزيزي الطالب أن المعادلات معكوسة من حيث أن ($C_2O_4^{-2}$) يجب أن يكون في المتفاعلات وليس النواتج، لكننا هنا نعتمد في كتابة المعادلات على قيم الثوابت ($Ka_1$, $Ka_2$) المعطاة في السؤال. |
|---|

٢. تحديد المجهول (Define the unkown solubility) المجهول هنا هو الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ $CaC_2O_4$

$$Solubility = [Ca^{+2}] \; .......... (4)$$

❖ لم نكتب الذائبية بدلالة [$C_2O_4^{-2}$] لأن جزءاً منها تفاعل وتحـول إلـى أشكال أخرى ($H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^{-1}$)

٣. كتابة تعبيــر ثوابــت الإتــزان ( Write all equilibrium-constant expression)

$K_{sp} = [Ca^{+2}] [C_2O_4^{-2}] = 1.7 \times 10-9$ .......... (5)

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^{-1}]}{[H_2C_2O_4]} = 5.6 \times 10^{-2} \quad ............(6)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2\ O_4^{-1}]} = 5.42 \times 10^{-5} \quad ............(7)$$

$Kw = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ .......... (8)

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

المفروض أن يتساوى تركيز $[Ca^{+2}]$ مع $[C_2O_4^{-2}]$ لكن $[C_2O_4^{-2}]$ تحــول إلى أشياء أخرى وهي $(H_2C_2O_4, HC_2O_4^{-1})$

$[Ca^{+2}] = [C_2O_4^{-2}] + [HC_2O_4^{-1}] + [H_2C_2O_4]$ .....(9)

وبما أن السؤال قد ذكر بأن (PH=4)

$\Rightarrow [H_3O^+] = \text{anti log} -PH$
$= \text{anti log} -4 = 1 \times 10^{-4}$ M

بتعويض قيمة $[H_3O^+]$ في المعادلة رقم (8)

$\Rightarrow 1 \times 10^{-14} = [1 \times 10^{-4}] [OH^-]$

$\Rightarrow [OH^-] = 1 \times 10^{-10}$ M

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.

بما أن هذا المحلول منظم، بذلك يحتوي على أيونـــات غيـــر معروفـــة للمحلول المنظم لذلك يصعب علينا كتابة معادلة موازنة الشحنة.

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and·unkwons

لدينا أربعـــة مجاهيـــل $([H_2C_2O_4], [HC_2O_4^{-1}], [C_2O_3^{-2}], [Ca^{+2}])$ وأربعة معادلات (8, 7, 6, 5) وبتساوي عـــدد المجاهيـــل مـــع عـــدد المعادلات نستطيع حل هذا النظام.

٧. عمل التقريبات make approximations

لا نستطيع عمل تقريبات لأن قيم $(Ka_1,\ Ka_2)$ متقاربة ولايوجد أطراف مشتركة بين باقي المعادلات.

٨. حل المعادلات Solve the equations

بما أن قيمة $[H_3O^+]$ معروفة، سوف نقوم بعمل عدة معادلات بمجهـــول واحد وهو $[C_2O_4^{-2}]$

من المعادلة رقم (7)

$$\Rightarrow 5.42\times10^{-5} = \frac{1\times10^{-4}\,[C_2O_4^{-2}]}{[HC\ O_4^{-1}]}$$

$$\Rightarrow [HC_2O_4^{-1}] = 1.85\,[C_2O_4^{-2}]\,.........(10)$$

من المعادلة رقم (6)

$$5.6\times10^{-2} = \frac{1\times10^{-4}\ [HC_2O_4^{-1}]}{[H_2C_2O_4]}$$

وبتعويض معادلة رقم (10) في هذه المعادلة لتصبح:

$$5.6\times10^{-2} = \frac{1\times10^{-4}\ \times1.85\ [C_2O_4^{-2}]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$\Rightarrow [H_2C_2O_4] = 3.3\ x\ 10^{-3}\ [C_2O_4^{-2}]\ ........\ (11)$$

وبتعويض كل من المعادلتين ((11), (10)) في المعادلة رقم (9) لتصبح:

$$[Ca^{+2}] = [C_2O_4^{-2}] + 1.85\ [C_2O_4^{-2}] + 3.3\ x\ 10^{-3}[C_2O_4^{-2}]$$

$$[Ca^{+2}] = 2.85\ [C_2O_4^{-2}]$$

$$\Rightarrow [C_2O_4^{-2}] = \frac{[Ca^{+2}]}{2.85}\ ...........(12)$$

وبتعويض المعادلة رقم (12) في المعادلة رقم (5) لتصبح:

$$1.7 \times 10^{-9} = [Ca^{+2}]\frac{[Ca^{+2}]}{2.85}$$

$$1.7 \times 10^{-9} = \frac{[Ca^{+2}]^2}{2.85}$$

$$\Rightarrow [Ca^{+2}] = \sqrt{1.7 \times 10^{-9} \times 2.85} = 7 \times 10^{-5}\ M$$

## فصل الأيونات عن طريق التحكم بتركيز العامل المرسّب

## Seperation of ions by control of the concentration of the precipitating agent

سوف نقوم في هذا الجزء بعملية يطلق عليهـا اسـم الترسـيب الانتقـائي (Selective precipitation) وذلك بفصل أيون من أيون آخر أو مجموعة أخرى من الأيونات وذلك بمفاعلته مع مادة مرسّبة له وبذلك فصله.

نتكر دائماً بأن المركب الذي يمتلك أقل قيمة لـ (Ksp) يكون له أقل ذائبيـة (Solubility) وبذلك يترسب أولاً ومن يمتلك أكبر قيمة لـ Ksp بترسـب لاحقاً.

سوف نفترض بأن تركيز الأيون "المترسب أولاً" عند اكتمال عملية ترسـيبه يساوي ($1 \times 10^{-4}$ M) وهذا الرقم سوف نعتمده في عملية الحل.

ولتكون عملية الفصل ناجحة، لابد من ترسيب الأيون الأول بشكل كامل "إلى أن يصبح تركيزه يساويM $1 \times 10^{-4}$ أو $1x\ 10^{-6}$" حسب ما يعطى بالسؤال وقبل بداية ترسيب الأيون الثاني.

***Example:***

Can $Fe^{3+}$ and $Mg^{2+}$ be separated quantativily as hydroxides from a solution that is 0.10 M in each cation? If the separation is possible, what range of $OH^-$ concentrations is permissible? Solubility-product constans for the two precipitates are

$[Fe^{3+}]\ [OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$

$[Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$

هل نستطيع فصل كل من الأيونين ($Mg^{+2}, Fe^{+3}$) بشكل فعلي باستخدام أيون الهيدروكسيد [$OH^-$] في محلول يحتوي كلا الأيونيين بتركيز ( 0.10 M)؟ وإذا كانت عملية الفصل ممكنة ما هو مدى [$OH^-$] المسموح به؟

$Ksp_{Fe(OH)_3} = 2 \times 10^{-39}$

$Ksp_{Fe(OH)_2} = 7.1 \times 10^{-12}$

***Solution:***

من خلال قيم الـــ Ksp نلاحــظ أن $Fe(OH)_3$ ســوف يترســب أولاً و $Mg(OH)_2$ سيترسب لاحقاً.

١) لحساب [$OH^-$] عند اكتمال ترسيب $Fe^{3+}$ بشكل كلي "[$Fe^{+3}$] $= 1 \times 10^{-4}$ M"

حـــفـــظ

$$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Fe^{+3}_{(aq)} + 3\,OH^{-}_{(aq)}$$

$Ksp = [Fe^{+3}]\,[OH^{-}]^{3}$
$2 \times 10^{-39} = [1 \times 10^{-4}]\,[OH^{-}]^{3}$
$$\Rightarrow [OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{2\times10^{-3}}{1\times10^{-4}}} = 3\times10^{-12}\ M$$

٢) حساب $[OH^{-}]$ عند بداية ترسيب $Mg^{+2}$ "$[Mg^{+2}]=0.10\ M$"

المعطى في السؤال

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{+2}_{(aq)} + 2\,OH^{-}_{(aq)}$$

$Ksp = [Mg^{+2}]\,[OH^{-}]$
$7.1 \times 10^{-12} = [0.10]\,[OH^{-}]^{2}$

$$\Rightarrow [OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{7.1\times10^{-12}}{0.10}} = 8.4\times10^{-6}\ M$$

نـــلاحظ أن عملية الفصل ممكنـــة لأن $[OH^{-}]$ اللازم لترسيـــب $Fe\,(OH)_3$ بشكل كلي أقل منه لبداية ترسيب $Mg\,(OH)_2$ ومـــدى $[OH^{-}]$ اللازم لعملية الفصل $((8.4 \times 10^{-6}) - (3 \times 10^{-12}))$

## الفصل بأيون الكبريتيد Sulfide Seperation

معظم الأيونات الموجبة (cations) تكون راسب عند تفاعلها مع أيون الكبريتيد ($S^{-2}$) وتتراوح قيم ثابت الذائبية لهذه الرواسب ($Ksp=10^{-10} - 10^{-90}$) أو أصغر.

وكما نعلم فإن ($S^{2-}$) عبارة عن قاعدة مرافقة توجد بالمحلول حسب:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 9.6 \times 10^{-8}$$

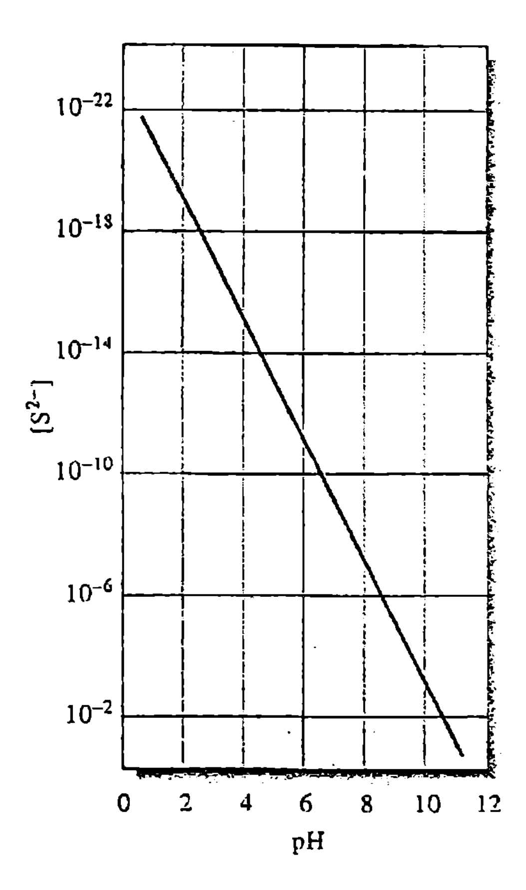
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{-2} \qquad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-14}$$

ونستطيع التحكم بتركيز [$S^{2-}$] عن طريق التحكم بقيمة PH باستخدام محلول منظم (Buffer) لمحلول يحتوي على ($H_2S$) عن طريق ضخ غاز ($H_2S$) داخل هذا المحلول.

وللربط بين تركيز [$S^{2-}$] وتركيز أيون الهيدرونيوم [$H_3O^+$] حسب المعادلة التالية:

$$[S^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

حفظ




نلاحظ من هذه الرسمة وبالإعتماد على المعادلة السابقة أنه كلما:

"$[S^{2-}] \downarrow \Leftarrow$ PH $\downarrow \Leftarrow \uparrow [H_3O^+]$"

***Example:***

Cadmium sulfide is less soluble than thallium (I) sulfide. Find the conditions under which $Cd^{2+}$ and $TI^{+}$ can, in theory, be separated quantitavely with $H_2S$ from a solution that is 0.1 M in each cation.

The constants for the two soulubility equilibria are:

$CdS_{(s)} \rightleftharpoons Cd^{+2} + S^{-2}$  $[Cd^{2-}][S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$

$Tl_2S_{(s)} \rightleftharpoons 2\,Tl^{+} + S^{-2}$  $[Tl^{-}]^2 [S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$

كبريتيد الكادميوم (CdS) أقل ذائبية من كبريتيد الثاليوم ($T_2S$)، أوجد الظروف التي نستطيع فيها نظرياً فصل الأيونين ($Cd^{2+}$, $Tl^{+}$) باستخدام $H_2S$ من محلول يحتوي تركيز (0.1 M) لكل من هذين الأيونين.

***Solution:***

من قيم Ksp وما ذكر في السؤال (CdS) هو من سيترسب في البداية لذلك سوف نقوم بحساب [$S^{-2}$] عند انتهاء (CdS) من الترسيب.

$CdS_{(s)} \rightleftharpoons Cd^{+2} + S^{-2}$

$Ksp = [Cd^{2+}][S^{2-}]$

تذكر عزيزي الطالب أنه عند انتهاء ترسيب (CdS) يكون ($M\ 1x\ 10^{-4} = [Cd^{+2}]$)

$1 \times 10^{-27} = [1 \times 10^{-4}]\,[S^{-2}]$

$[S^{-2}] = 1 \times 10^{-23}$

ولإيجاد تركيزه $H_3O^{+}$ عند هذه النقطة.

$$[S^{-2}]=\frac{1.2\times10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$1\times10^{-23}=\frac{1.2\times10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow[H_3O^+]=\sqrt{\frac{1.2\times10^{-22}}{1\times10^{-23}}}=3.5\,M$$

❖ ولحساب $[S^{-2}]$ عند بداية ترسيب $(Tl_2S)$

$$Tl_2S_{(s)} \rightleftharpoons 2\,Tl^+ + S^{-2}$$

$$Ksp=[Tl^+]^2\,[S^{-2}]$$

يكون هنا $[Tl^+]$ كما هو معطى بالسؤال ويساوي $(0.1\ M)$

$$6\times10^{-22}=[0.1]^2\,[S^{-2}]$$
$$\Rightarrow[S^{2-}]=6\times10^{-20}\,M$$

ولإيجاد $[H_3O^+]$ هنا

$$[S^{-2}]=\frac{1.2\times10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow6\times10^{-20}=\frac{1.2\times10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow[H_3O^+]=\frac{1.2\times10^{-22}}{6\times10^{-20}}=2\times10^{-3}\,M$$

لذلك نستطيع فصل كل الأيونين بشكل كلي عند التحكم بتركيز $[H_3O^+]$ من $(2\times10^{-3}\,M-3.5\,M)$

## أسئلة عامة على الوحدة

**Consider a solution that is 0.10 M in each $Mn^{2+}$, and $Zn^{2+}$ ions. The solution is buffered at 0.50 M in $H_3O^+$ and saturated with $H_2S$. you are given the following**

Ksp for MnS is $1.4 \times 10^{-15}$
Ksp for PbS is $8.2 \times 10^{-28}$
Ksp for ZnS is $1.1 \times 10^{-21}$
Ka1 for $H_2S$ is $9.6 \times 10^{-8}$
Ka2 for $H_2S$ is $1.3 \times 10^{-14}$

**encircle the correct statement**

a. under the above conditions, ZnS precipitates first.
b. under the above conditions, MnS precipitates first.
c. under the above conditions, PbS precipitates first.

**The correct answer is (c)**

**Calculate the molar solubility of $Ag_2CO_3$ in a solution that has been buffred to a pH=6. the following is given**
Ksp for $Ag_2CO_3$ is $16.1 \times 10^{-12}$
Ka1 for $H_2CO_3$ is $4.45 \times 10^{-7}$
Ka2 for $H_2CO_3$ is $4.69 \times 10^{-11}$

a. $6.0 \times 10^{-2}$ M
b. $8.3 \times 10^{-11}$ M
c. $3.6 \times 10^{-4}$ M
d. $5.2 \times 10^{-3}$ M

**The correct answer is (d)**

**Find the conditions under which $Ba^{2+}$ can be separated as a sulfate from $Sr^{2+}$ in a solution that is 0.15 M in $Ba^{2+}$ and 0.20 M in $Sr^{2+}$**

Ksp for $BaSO_4$ is $1.1 \times 10^{-10}$
Ksp for $SrSO_4$ is $3.2 \times 10^{-7}$

**Encircle the correct statement**

a. $Sr^{2+}$ starts to precipitate first
b. The $[SO_4^{2-}]$ required to completely precipitate the ion which starts precipitating first is $1.6 \times 10^{-6}$
c. The separation is feasible
d. The separation is not feasible

**The correct answer is (d)**

***Solution:***

لأن تركيز $[SO_4^{-2}]$ اللازم لاتمام ترسيب $BaSO_4$ $(1.1 \times 10^{-4})$ أكبر من $[SO_4^{-2}]$ اللازم لبداية ترسيب $SrSO_4$ $(1.6 \times 10^{-6}\ M)$

للتواصل مع المؤلف
0795306216

**For the system formed when 0.02 M $NH_3$ solution is saturated with CdS, the following equations are given:**

$$CdS_{(s)} \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{-2}$$

$$Cd^{2+}_{(aq)} + 4\,NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

**Encircle the correct statements in (I) and (II):**

**I**

a. $0.02 = [NH_3] + [NH_4^+] + [Cd(NH_3)_4^{2+}]$
b. $[OH^-] = [NH_4^+] + [Cd(NH_3)_4^{2+}]$
c. $[S2^-] = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] + 0.02$
d. None of the above is correct.

**<u>The correct answer is (a)</u>**

II

a. $2[Cd^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_4^{2+}] + [NH_4^+] + [H_3O^+] = 2[S^{2-}] - [OH-]$
b. $2[Cd^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_4^{2+}] + [NH_4^-] + [H_3O^+] = 2[S2-] + [OH^-]$
c. $[S^{2-}] = 2[Cd^{2+}] + 2[Cd^{2+}] + Cd(NH_3)_4^{2+}] + [NH_4^+] + [H_3O^+]$
d. None of the above is correct

**<u>The correct answer is (b)</u>**

**The Solubility products of a series of hydroxides are:**

**I. BioO.........Ksp $= 4.0 \times 10^{-10} = [BIO^{4-}][OH^-]$**
**II. Be $(OH)_2$ .... Ksp $= 7.0 \times 10^{-22}$**
**III. Tm $(OH)_3$ .... Ksp $= 3.0 \times 10^{-24}$**
**IV. Hf $(OH)_4$ ..... Ksp $= 4.0 \times 10^{-26}$**

**Which hydroxide has the lowest molar solubility:**

d. IV    C. III    **b. II**    a. I

**<u>The correct answer is (b)</u>**

**بعد حساب الذائبية كما مرً معنا يكون هذا هو الناتج**

**Consider the separation of $I^-$ and $SCN^-$, by precipitating as Agi and AgSCN from a solution that is 0.06 M in Kl and 0.070 M in NaSCN. Given that Ksp for Agl=$8.3 \times 10^{-17}$, and AgSCN = $1.1^1 \times 10^{-12}$, Encircle the correct statement.**

a. $[SCN^-]$ starts precipitating first.
b. The $[Ag^+]$ concentration needed for the quantitative precipitation of the ion which precipitated first is $3.5 \times 10^{-6}$M. consider that $1 \times 10^{-6}$ M is the criterion for quantitative precipitation.
c. The $[Ag^+]$ concentration needed to initiate the precipitation of the ion which precipitates next is $= 1.6 \times 10^{-11}$
d. The separation is feasible.

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**Calculation the hydronium ion concentration needed to initiate the precipitation of $Cd^{2+}$ as CdS from a solution that is 5.0 x $10^{-5}$ M in $Cd^{2+}$ Given that for H2S, Ka1 = 9.6 x $10^{-3}$, $Ka_2$ = 1.3 x $10^{-14}$ and Ksp for CdS= 1.0 x $10^{-27}$**

a. 0.06 M **b. 2.5 M** c. 1.2 x $10^{-5}$ M d. 3.5 x $10^{-3}$ M

**The correct answer is (b)**

**Encircle the correct statement relating to an aqueous solution saturated with $AlF_3$, given that $F^-$ is a conjugate base of the weak acid HF**

a. $[Al^{3+}] = 1/3 \{ [F^-] + [HF]\}$
b. $[HF] = [OH^-]$
c. $[F^-] + [OH^-] = 3[Al^{3+}] + [H3O^+]$
**d. (a), (b) and (c) are correct.**

**The correct answer is (d)**

**Calculate the molar solubility of MnS in a solute on that is 1 x $10^{-8}$ M in $H_3O^+$ given that:**

**$K_{sp}$ for MnS = 3 x $10^{-14}$**
**$K_{a1}$ for $H_2S$ = 5.7 x $10^{-18}$**
**$K_{a2}$ for $H_2S$ = 1.2 x $10^{-15}$**

a. 5.23 x $10^{-2}$ b. 1.60x$10^{-4}$M c. 1.75x$10^{-7}$
d. 3.10x$10^{-6}$M **e. 5.41 x $10^{-4}$ M**

**The correct answer is (e)**

**Consider a 0.200 M solution of $Na_2S_2O_3$ that is saturated with AgI given the following reactions:**

**$AgI \rightleftharpoons Ag^+, I^-$**

**$Ag+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons AgS_2O_3$**

**$AgS_2O_3- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$**

**Encircle the correct statement:**

a. $[I^-] = [Ag^+] + [AgS2O_3^-] + Ag(S_2O_3)2^{3-}$
b. $[Na^+] = 2\{[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O^{3-}] + Ag(S_2O_3)2^{3-}\}$
c. $[Ag^+] + [H_3O^+] = [I^-] + 2[S2O3^{-2}] + [AgS_2O_3-] + 3Ag(S_2O_3)_2^{3-} + [OH^-]$
d. Solubility increases with increased concern ration of $Na_2S_2O_3$.
e. **All of the above statements are correct.**

**<u>The correct answer is (e)</u>**

**A 0.3367 g sample of primary standard $Na_2CO_3$ (fw=106g $mol^{-1}$) required 28.66 ml of an $H_2SO_4$ solution to reach the end point in the reaction.**

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2CO_3$$

**Calculate the morality of H2SO4**

a. 0.0554 M　　b. 0.2216M　　**c. 0.1107M**
d. 0.554 M　　e. 0.9361 M

**<u>The correct answer is (c)</u>**

**Find the conditions under which $Ba^{2+}$ can be separated as a sulfate from $Sr^{2+}$ in solution that is 0.15 M in $Ba^{2+}$ and 0.20 M in $Sr^{2+}$**

**Ksp for BaSO4 is $1.1 \times 10^{-10}$**
**Ksp for SrSO4 is $3.2 \times 10^{-7}$**

**Encircle the correct statement:**

a) $Sr^{2+}$ starts to precipitate first.
b) The $[SO_4^{2-}]$ required to completely precipitate the ion which starts precipitating first is $1.6 \times 10^{-6}$.
c) The separation is feasible.
d) The separation is not feasible.

**The correct answer is (d)**

***Solution:***

a) $BaSO_4$ سوف يترسب أولا لأن له أقل (Ksp)

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}.$$

$$Ksp = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}]$$

عندما يترسب $BaSO_4$ بشكل شبه كلي ⇐ $[Ba^{+2}] = 1 \times 10^{-6}$

$$1.1 \times 10^{-10} = (1 \times 10^{-6})[SO_4^{-2}]$$
$$\Rightarrow [SO_4^{-2}] = 1.1 \times 10^{-4}\ M$$

b) نحسب تركيز $[SO_4^{-2}]$ عند بداية ترسيب $SrSO_{4(s)}$

$$SrSO_{4(s)} \rightleftharpoons Sr^{+2} + SO_4^{-2}$$

تركيز $[Sr^{+2}]=0.2$ M حسب ما أعطي بالسؤال

$\Rightarrow 3.2 \times 10^{-7} = [0.2]\,[SO_4^{-2}]$

$\Rightarrow [SO_4^{-2}] = 1.6 \times 10^{-6}$

نلاحظ أن عملية الفصل غير ممكنة لأن تركيز $[SO_4^{-2}]$ اللازم لبداية ترسيب ($SrSO_4$) هو أقل منه للانتهاء من ترسيب ($BaSO_4$)

**For a solution containing KCl, $Al_2(SO_4)_3$, and $KNO_3$. The charge balance equation which can be written for this system is:**

a) $[NO_3^-] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}] = [K^+] + [Al^{3+}] + [H^+]$.
b) $[NO_3^-] + [Cl^-] + 3[SO_4^{2-}] = [K^+] + 2[Al^{3+}] + [H^+]$.
c) $[NO_3^-] + [Cl^-] + [OH^-] = [H^+] + 3[Al^{3+}] + 2[K^+] + 2[SO_4^{2-}]$.
d) $[NO_3^-] + [Cl^-] + [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] = [H^+] + 3[Al^{3+}] + [K^+]$.
e) $[NO3^-]^- + [Cl^-] = [Al^{3+}] + [K^+] + [SO_4^{2-}]$ .

**The correct answer is (d)**

**22) Write an equation of mass balance for a solution of $Ba_3(PO_4)_2$ in a 0.10 M HCl solution. Equations:**
**$Ba_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3\,Ba^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$**
**$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$**
**$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$**
**$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$**

a) $[Ba^{2+}] = [PO_4^{3-}]$.
b) $3[Ba^{2+}] = 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [HPO_4^{-}]$.
c) $2[Ba^{2+}] = 3([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{-}] + [H_3PO_4])$.
d) $3[Ba^{2+}] = 2([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{-}] + [H_3PO_4])$.
e) None of the above.

**The correct answer is (c)**

**For the purpose of selective precipitation, dilute NaOH is added to a solution that is 0.10 M $Cu^{2+}$ and 0.10 M $Mn^{2+}$. Taking 1.0 x $10^{-6}$ M as a criterion for quantitative removal, one of the following statements is correct: Ksp for $Cu(OH)_2$ = 4.8 x $10^{-22}$ and for $Mn(OH)_2$ = 4 x $10^{-12}$.**

a) The separation is not feasible.
b) The separation is feasible and $[OH^-]$ range is 2.2 x $10^{-7}$ – 1.4 x $10^{-6}$ M.
c) The separation is feasible and $[OH^-]$ range is 3.6 x $10^{-8}$ – 6.4 x $10^{-5}$.
d) The separation is feasible and $[OH^-]$ range is 2.2 x $10^{-8}$ – 6.3 x $10^{-6}$ M.
e) The separation is feasible and $[OH^-]$ range is 6.2 x $10^{-3}$ – 7.5 x $10^{-5}$ M.

**The correct answer is (d)**

**Solution:**

$Cu(OH)_2$ سيترسب أولا لأنه يمتلك (Ksp) أقل.

١) لحساب $[OH^-]$ اللازم لانتهاء ترسيب $Cu(OH)_2$

$$Cu(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Cu^{+2} + 2\,OH^-$$

$Ksp = [Cu^{+2}]\,[OH^-]$

$4.8 \times 10^{-22} = [1 \times 10^{-6}]\,[OH^-]^2$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{4.8\times10^{-22}}{1\times10^{-6}}} = 2.19\times10^{-8}\ M$$

٢) لحساب $[OH^-]$ اللازم لبداية ترسيب $Mn(OH)_2$

$$Mn(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mn^{+2} + 2\,OH^-$$

$Ksp = [Mn^{+2}]\,[OH^-]$

$4 \times 10^{-12} = [0.1]\,[OH^-]^2$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{4\times10^{-12}}{0.1}} = 6.32\times10^{-6}\ M$$

عملية الفصل ناجحة ويكون تركيز $[OH^-]$ اللازم لعملية الفصل من $(6.32 \times 10^{-6} - 2.19 \times 10^{-8}\ m)$

# الوحدة الثامنة
# Chapter Eight

# الطرق التقليدية في التحليل
# Classical Methods of Analysis

سوف نقوم بدراسة عدد من الطرق التقليدية في التحليل الكيميائي وفي هـذه الوحدة سوف نقوم بدراسة طرق التحليل الوزني.

## طـرق التحليـل الوزنـي Gravimetric Methods of Analysis

هي طرق كمية تعتمد على تحديد كتلة المركب النقي والذي ترتبط فيه المادة المراد معرفتها كيميائياً.

Quntitative methods that are based on determining the mass of a pure compound to which the analyte is chemically related.

وذلك عن طريق معادلة كيميائية موزونة والحسابات الكيميائية التـي مـرت معنا سابقاً.

## الترسيـب الوزنـي Precipitation Gravimetry

سوف نقوم هنا بتحويل المادة المراد تحليلها (analyte) إلى مركب شـحيح الذوبان (Sparingly soluble) ثم نقوم بفصل الراسب عن طريق ترسـيبه ثم غسل هذا الراسب من الشوائب (washed free of impurities) وتحويل هذا الراسب إلى مركب ذو تركيبة معروفة (known composition) عـن طريق معالجته بالحرارة بشكـل مناسـب

ووزنه ومن خلال وزنه نستطيع معرفـة (by suitable heat treatment) وزن المادة المراد تحليلها (analyte).

***Example:***

$$2\,NH_3 + H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,NH_4^+ + C_2O_4^{-2}$$

$$Ca^{+2}_{(aq)} + C_2O_4^{-2}{}_{(aq)} \longrightarrow CaC_2O_{4(s)}$$

$$CaC_2O_{4(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

من خلال معرفة كتلة أكسيد الكالسيوم (CaO) الناتج نستطيع معرفـة كتلـة وتركيز أيون الكالسيوم ($Ca^{+2}$)

**<u>صفـات الراسـب وعوامـل الترسيـب</u>**

**<u>Properties of precipitates and precipitating reagents</u>**

يجب أن يكون عامل الترسيب "Precipitating agent" المـستخدم محـدد (Specifically) (أي يتفاعل مع مادة واحدة فقط) أو علـى الأقـل يكـون اختياري (selectively) "يتفاعل مع عدد محدود من المواد".

A gravemtric precipitating agent should react specifically or at least selectively with the analyte.

**مثال:**
سوف أعطي مثال عن محلول اختيــاري (selectively) وهــو $AgNO_3$، بحيث يرسب عدد محدود من الأيونــات فـــي وســط حامــضي ( acidic medium) وهي $(Dimethylglymoxine, CN^-, I^-, Br^-, Cl^-)$
سوف ندرسه لاحقاً بالتفصيل

والراسب الناتج من عملية الترسيب يجب أن يمتلك عدة صفات مهمة وهي:

١. سهل الفلترة والغسل من الشوائب
Easily filtered and washed free of containants

٢. له ذائبية قليلة، بحيث لا يفقد كمية مؤثرة أثناء عملية الفلترة
Of sufficiently low solubility

٣. لا يتفاعل مع العناصر الموجودة بالهواء "مستقر"
Unceactive with constituents of the atmosphere (stable)

٤. له تركيب كيميائي معروف بعد عملية تجفيفه أو حرقه إذا لزم
Of known chemical composition after it is dried or if necessary ignited

## حجــم الجسيمـــات وفلتـــرة الراســـب
## Particles size and filterability of precipitate

في عملية الترسيب نعمل إلى جعل جسيمات الراسب بحجم كـــاف لفلترتهـــا وخلوها من الشوائب

## عوامـــل تحـــدد حجـــم جسيمـــات الترسيـــب
## Factors that determing the particle size of precipitate.

تنقسم الجسيمات الناتجة عن عملية الترسيب إلى نوعين رئيسيين:

**١) معلق رغوي (Colloidal suspension)**

وهي جسيمات صغيرة جـــداً (tiny particles) لا تـــرى بـــالعين المجـــردة (invisible to the nacked eye) ويكـــون قطرهـــا (Diameter) من ($cm\ 10^{-10} - 10^{-4}$) ولا تفلتـــر بـــسهولة ( not easily filtered).

**٢) معلق بلوري (Crystalline suspension)**

هي جسيمات أكبر من المعلق الرغوي بحيث يصل قطرها إلى أعشار المليمترات ويسهل فصلها وفلترتها (easily filtered) وهـــي مـــا نحتاج إليه في عملية الترسيب.

قام العلماء بدراسة تكون الراسب لعدة سنوات، لكن عملية الترسيب للآن غير مفهومة بشكل كامل، لكن لاحظوا أن حجم الراسب يتأثر عدة أمور:

١. ذائبية الراسب Precipitate solubility
٢. درجة الحرارة Tempretature
٣. تركيز المتفاعلات Reactants concentration
٤. معدل سرعة خلط المتفاعلات بعضها البعض rate at which reactants are mixed

لكننا نستطيع تبسيط الأمور أكثر وذلك بربط حجم جسيمات الراسب بصفة واحدة وهي ما نطلق عليه اسم فوق الإشباع النسبي ( Relative super saturation).

$$\text{Realtive super saturation} = \frac{Q - S}{S}$$

Q = concentration of soluble at any instant
تركيز المذاب في أي منطقة من المحلول

S = Equilibrium Solubility
ذائبية الإتزان "للمحلول بشكل كامل"

ونستطيع تعريف محلول فوق الإشباع (super saturation) على أنه محلول غير مستقر يحتوي كمية من المذاب فوق قدرته على الإشباع ومع مرور

الوقت يعود هذا المحلول لوضع الاستقرار وهو المحلول المشبع وذلك بترسيب كمية من المذاب على شكل راسب.

Unstable solution that can contains a higher solute concentration than a saturated solution, with time super saturation is relieved by precipitation of the excess solute.

ومن خلال القانون السابق إذا كانت قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ كبيرة فهذا يؤدي إلى تكوين راسب رغوي (Collidal) أما إذا كانت قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ صغيرة فهذا يؤدي إلى تكوين راسب بلوري (Crystalline solid).

ولتقليل قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ لإعطاء حجم جزئيات راسب أكبر يكون ذلك عن طريق زيادة قيمة (S) وتقليل قيمة (Q) باتباع الطرق التالية: مهم

١) إرتفاع درجة حرارة المحلول لزيادة ذائبية المحلول (S)

Elevated temperature to increase the solubility of the precipitate (S).

٢) تخفيف المحلول "لتقليل قيمة Q"

Dilute solution (to minimize Q)

٣) إضافة عامل الترسيب بشكل بطيئ مع تجريك جيد "لتقليل قيمة Q"
Slow addition of the precipitating agent with good stirring "to minimize Q"

**ملاحظة هامة:**

الراسب الذي يمتلك ذائبية قليلة جداً "Ksp صغيرة جداً" حال بعض رواسب الكبريتيد والأكاسيد المائية، فإنها عادة تكون راسب رغوي.
Pricipetates that have very low solubilities, such as many sulfides and hydrous oxides, generally form as xolloids.

## ميكانيكية تكوين الراسب
## Mechanism of precipitate formation

يحدث تكوين الراسب بميكانيكيتين مختلفتين وهما:

١) التنوي (Nucleation)

هي عملية يقوم فيها أقل عدد من الذرات أو الأيونات أو الجزئيات بالتجمع مع بعضها البعض لإعطاء راسب مستقر.
A process in which a minimum number of atoms, ions or molecules join togther to give a stable solid.

وإذا كان هذا النوع هو السائد (Predominate) في عملية الترسيب فهذا يؤدي إلى تكوين جسيمات صغيرة من الراسب (Collides)

٢) نمو الجسيم (Particle growth)

يتجمع الرواسب الصغيرة الناتجة لتعطي جسيم أكبر

Competition between additional neacleation and growth on existing neuclie.

عندما يكون نمو الجسيم (Particle growth) هو السائد فهـذا يعطينـا جسيمات بحجم أكبر وقابلة للفلترة.

وهي الأفضل في عملية الترسيب.

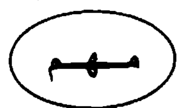
## ترسيــــب المعلقـــات Collidal Precipitates

إذا نتج خلال عملية الترسيب أجسام معلقــة (Collids) فإننـا لا نـستطيع ترسيبها كما مرّ معنا سابقاً وبهذا عملية الترسيب لا تــؤدي عملهــا بــشكل صحيح، لذلك لابد من ترسيب لهذه المعلقات عن طريق عملية نطلق عليهـا اسم تخثر المعلقات (Coagulation of colloids).

## تخثـــر المعلقـــات (Cagulation of Colloids)

السبب الذي يجعل المعلقات (colloids) بعيدة عن بعضها البعض هو وجود طبقة مشحونة حول هذه الجسيمات تعمل تنافر فيما بينها ممـا يمنعهـا مـن التجمع مع بعضها البعض.

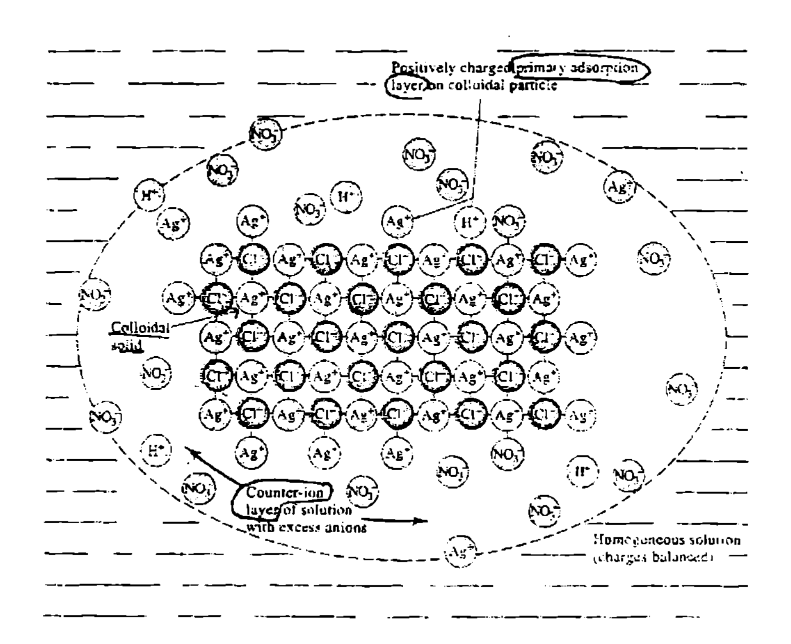
ولتجميع هذه المعلقات سنقوم بتقليل هذه الطبقة عن طريق النقاط التالية:




١. التسخين (heating)

٢. التحريك (Stirring)

٣. إضافة محلــول كهرلـــي مثــل (Nitric acid, $HNO_3$) adding an electrolyte




عزيزي الطالب هذا الشكل مهم جداً والمراد منك معرفته في هذا الرسم هــو الطبقات المحيطة بالراسب وهي نوعين:

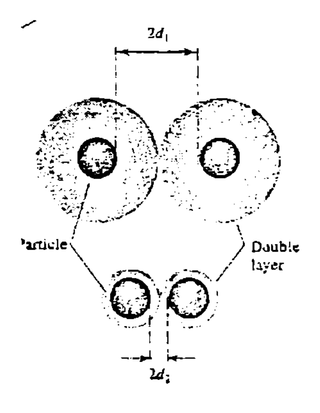
مـــهم جداً

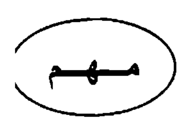
١) طبقة الإدمصاص الأولية (Primary adsorption layer)
وهي أول طبقة من الأيونات تحـيط بالراسـب المعلـق (Collide) وتتكون من الأيون الموجب (Positive ion) الذي يدخل في تكوين الراسب وهو هنا (Ag+)

٢) الطبقة الأيونية المحيطة (Counter ions layer)
وهي الطبقة الثانية التي تأتي بعد طبقة الإدمصاص الأوليـة وهـي تتكون من أيونات سالبة (negative ions) في المحلـول لكنهـا لا تدخل في تركيب الراسب وهي هنا في هذه الرسمة ($NO_3^-$).

❖ ونطلق على هاتين الطبقتين معاً اسـم الطبقـة الكهربائيـة المزدوجـة (Electric double layer).

وكما قلنا سابقاً لابد من تقليل حجـم هـذه الطبقـة لتجميـع الرواسـب الضرورية (collids) حسب الثلاث نقاط السابقة، وهذه الرسمة تبين هذه النقاط.






## تفريق الرواسب المعلقة Peptization of collids

هذه العملية هي عكس العملية السابقة (التخثر Coagulation).

وفي هذه العملية يتم إعادة الرواسب المعلقة المتخثرة إلى وضع التشتت من جديد وذلك عن طريق إزالة المحلول الكهرلي بغسل الراسب بالماء.

The process by which a coagulated collid revers to its original dispers state by removal the electrolyte.

**مصطلحات هامة:**

١. الهضم (Digestion)

وهي عملية يسخن فيها الراسب لمدة ساعة أو أكثر في المحلول الذي تكون منه السائل (المحلول الأم).

A process in which a precipitate is heated from an hour or more in the solution from which it was formed (the mother liquor)

بحيث تعطينا هذه العملية راسب أنقى وأسهل للفلترة.

Purer and more filtratble product.

٢. المحلول الأم (the mother liquor)

وهو المحلول الذي تكون منه الراسب.

The solution from which a precipitate was formed.

٣. الترسيب المرافق (Coprecipitation)

هي ظاهرة يتم فيها إزالة أيونات أخرى غير الأيون المطلوب، تكـون ذائبة في المحلول أثناء عملية الترسيب.

A phenomenon in which other wise soluble compounds are removed from solution during precipitate formation.

ويوجد أربعة أنواع للترسيب المرافق وهي:

١) الإدمصاص السطحي (Surface Adsorption)

٢) تكوين البلورة المختلطة (mixed-crystal formation)

٣) الإنحباس (occlusion)

٤) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

وسوف أبدأ بذكرها بالترتيب.

**١) الإدمصاص السطحي (Surface adsorption)**

ويتم بالتصاق الأيونات الأخرى أو ما نطلـق عليهـا اسـم الملوثـات (impurities) على سطح الراسب.

وتكون هذه العملية هي المصدر الأساسي للملوثات أو الـشوائب فـي عملية تخثر الرواسب المعلقة لكن لا يكون لها أي تـأثير فـي عمليـة الترسيب البلوري.

a adsorption is often the major source of contamination in coagulated colluids but of no significant in crystalline precipitate.

ولتقليل كمية الشوائب الملتصقة بالسطح " Minimizing adsorbed impurities on colloids":

١. نقوم بغسل الراسب بمحلول كهرلي يحتوي مادة كهرلية متطايرة.
Washing coagulated colloid with a solution containing a volatile electrolyte.

٢. عملية إعادة ترسيب الراسب الناتج (Coprecipitation)

وللطلاب الذين درسوا مختبر الكيمياء العضوية فهي ما نطلق عليه اسم إعادة التبلور (Recrystalization).

٢) تكوين البلورة المختلطة (Mixed-crystal formation)

في هذا النوع، يحتل الأيون الغريـب "impurities" مكـان الأيـون الأصلي (analyt) في داخل البلورة.

A contanminant ion replaces an ion in the lattice of crystal.

ولحل هذه المشكلة نستطيع استخدام عوامل ترسيب محددة أو اختيارية (Selective precipitating agents).

ويحـدث مثـل هـذا النـوع عـادة فـي الترسـيب البلـوري (crystalline precipitates) والترسيب المعلق (collidals precipitate).

### ٣) الانحباس (Occlusion)

في هذا النوع فإن الأيون الغريب (impurities) يصطاد فـــي داخـــل جيب يتكون أثناء التكوين البلوري السريع.

A compound or ion is trapped within a pocket formed during rapid crystal growth.

ويمكن التخلص من مثل هذا النوع من الشوائب عـــن طريـــق إعـــادة الترسيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع في الترسيب البلوري فقط "crystalline precipitate"

### ٤) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

يحدث مثل هذا النوع عندما تكون البلورات قريبة من بعضها البعض أثناء عملية النمو، وعند نمو هذه البلورات المتقاربـــة مـــع بعـــضها البعض يحدث بينها إصطياد جزء من المحلول في جيب صغير بينها.

Mechanical entrapment occurs when crystals lie close togther during growth, several crystals grow togther and in so doing trap apportion of the solutioin in a tiny pocket.

ونستطيع التخلص منها أيضاً بإعادة الترســيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع فـــي الترســيب البلـــوري فقـــط ( crystalline precipitates).

**ملاحظة:**

الأخطاء الناتجة عن الترسيب المرافق (Coprecipitaion errors) قد تكون موجبة (positive errors) بحيث تزيد كمية الناتج عن قيمته الحقيقية أو سالبة (Negative errors) بحيث تقلله.

## عملية الحسابات لنتائج بيانات التحليل الوزني

## Calculation of result from gravemtric Data

سوف أقوم بعرض بعض الأسئلة لتوضيح عملية التحليل الوزني وهي ما مر معنا سابقاً في بداية هذه المادة والمواد السابقة.

***Example:***

The calcium in a 200.0 mL sample of a natural water was determined by precipitating the cation $CaC_2O_4$. the precipitate was filtered, washed and ignited in a crucible with an empty mass of 26.6002 g. the mass of the crucible plus CaO (56.077 g/mol) was 26.7134 g. calculate the concentration of Ca (40.078 g/mol) in water in units of grams per 100 mL of the water.

يتم تحديد الكالسيوم في عينة من الماء الطبيعي بحجم 200.0 ml عن طريق ترسيب أيون الكالسيوم ($Ca^{2+}$) على شكل CaC2O4، الراسب يفلتر ويغسل ويحرق في وعاء فخاري وزنه وهو فارغ (26.6002 g)، ووزن الوعاء زائد وزن الراسل من CaO (Mw=56.077 g/mol) هو (26.7134 g).

احسب تركيز Ca (Mw=40.078) في هذا الماء بوحدة (g/mol) من هـذا الماء.

***Solution:***

$M_{CaO}$=26.7134 – 26.6112 = 0.1132 g

$$n_{CaO} = \frac{m}{Mw}$$

$$= \frac{0.1132}{56.077} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

نلاحظ أن CaO تحتوي ذرة واحدة من Ca

⇒ nCa = nCaO = 2.02 x 10-3 mol

⇒ mCa = n x Mw

= 2.02 x 10-3 x 40.078 = 0.081 g

$$\text{con. Ca/100 ml} = \frac{m}{V} \times 100$$

$$= \frac{0.081}{200} \times 100 = 0.0405 \text{ g/100 ml}$$

***Example:***

An iron ore was analyzed by dissolving a 1.1324 g sample in concentrated HCl. The resulting solution was diluted with water, and the iron (II) was precipitated as the hydrous oxid $Fe_2O_3.XH_2O$ by the addition of $NH_3$. after filtration and $Fe_2O_3$ (159.69 g/mol). Calculate (a) the % Fe (55.847 g/mol) and (b) the % $Fe_3O_4$ (231.54 g/mol) in the sample.

خام للحديد تم تحليله بإذابة عينة من هذا الخام ووزنهــا (1.1324 g) فـــي محلول (HCl) مركز، والمحلول الناتج تم تخفيفه بالماء، وأيــون $Fe^{3+}$ تــم ترسيبه على شكل أوكسيد مائي هو ($Fe_2O_3.XH_2O$) بإضافة ($NH_3$) بعــد فلترته وغسله تم حرق الراسب عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي مركب نقي من ($Fe_2O_3$) (Mw=159.69 g/mol) وزنه (0.5394 g) احسب:

(a) التركيز المئوي لــ %Fe (Mw=55.847 g/mol)
(b) التركيز المئوي لــ $\%Fe_3O_4$ (Mw=231.54 g/mol)

***Solution:***

عزيزي الطالب لا يهمنا كثرة المعطيات بالسؤال لكن ما يهمنا هــو النــاتج النهائي والمطلوب.

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{m}{Mw}$$

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{0.5394}{159.69} = 3.377 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

a)

$$1 \text{ mol } Fe_2O_3 \longrightarrow 2 \text{ mol Fe}$$

$$3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \longrightarrow X \text{ mol Fe}$$

$$\Rightarrow n_{Fe} = 2 \text{ x } 3.3772 \text{ x } 10^{-3} = 6.7556 \text{ x } 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Fe} = n \text{ x } Mw$$
$$= 6.7556 \text{ x } 10^{-3} \text{ x } 55.847 = 0.37728 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \% Fe = \frac{m_{Fe}}{m_{sample}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.37728}{1.1324} \times 100\% = 33.32\%$$

b) $n_{Fe} = 6.7556 \times 10^{-3}$ mol (من الفرع السابق)

$$3 \text{ mol Fe} \longrightarrow 1 \text{ mol } Fe_3O_4$$

$$6.7556 \times 10^{-3} \text{ mol Fe} \longrightarrow X \text{ mol } Fe_3O_4$$

$$n_{Fe_3O_4} = \frac{6.7556 \times 10^{-3}}{3} = 2.2518 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\% Fe_3O_4 = \frac{m_{Fe_3O_4}}{m_{sample}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.5214}{1.1324} \times 100\% = 46.04\%$$

مـــهم

***Example:***

A 0.2356 g sample containg only NaCl (58.44 g/mol) and $BaCl_2$ (208.23 g/mol) yielded 0.4637 g of dried AgCl (143.32 g/mol). Calculate the percent of each halogen compound in the sample.

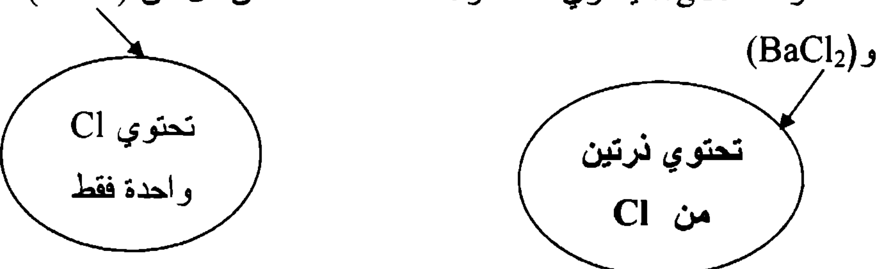
عينة وزنها (0.2356 g) تحتوي على (NaCl) (Mw=58.44 g/mol) و ($BaCl_2$) (Mw=208.23 g/mol) انتجت عينة من (AgCl) (Mw=143.32 g/mol) احسب النسبة المئوية لكل مركب هالوجيني في هذا السؤال.

***Solution:***

يوجد لدينا مجهولين في هذا السؤال وهما كتلة كل من (NaCl) و ($BaCl_2$) لذلك لا بد من تكوين معادلتين لإيجاد هذين المجهولين

$$m_{sample} = m_{NaCl} + m_{BaCl_2}$$
$$0.2356 = m_{NaCl} + m_{BaCl_2}$$
$$m_{BaCl_2} = 0.2356 - m_{Nacl} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (1)$$

عدد مولات AgCl يساوي عدد مولات $Cl^-$ القادمة من كل من (NaCl) و($BaCl_2$)



$$n_{AgCl} = n_{NaCl} + (2 \times n_{BaCl_2})$$

$$n_{AgCl} = \frac{m}{Mw} = \frac{0.4637}{143.32} = 3.235 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{Mw} = \frac{m_{NaCl}}{58.44}$$

$$n_{BaCl_2} = \frac{m_{BaCl_2}}{Mw} = \frac{m_{BaCl_2}}{208.23}$$

$$3.235 \times 10^{-3} = \frac{m_{NaCl}}{58.44} + 2\left(\frac{m_{BaCl_2}}{208.23}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

بتعويض معادلة رقم (١) في معادلة رقم (٢) تنتج المعادلة التالية:

$$3.235 \times 10^{-3} = \frac{m_{NaCl}}{58.44} + 2\left(\frac{0.2356 - m_{NaCl}}{208.23}\right)$$

وبحل هذه المعادلة رياضياً ينتج:

$$m_{NaCl} = 0.12956 \text{ g}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{mNaCl}{msample} \times 100\%$$

$$= \frac{0.12956}{0.2356} \times 100\% = 55.01\%$$

بما انهما المكونان الوحيدان للعينة

$$\Rightarrow \%BaCl_2 = 100\% - 55.01\% = 44.99\%$$

## أسئلة عامة على الوحدة

**Suppose that you are adding $AgNO_3$ to NaCl Solution. What is the ion that exists in the counter-ion layer around AgCl particles after addition of an excess amount of $AgNO_3$ to NaCl solution:**

a. $Na^+$ b. $Cl^-$ c. $NO_3^-$ d. $Ag^+$ e. $OH^-$

**The correct answer is (c)**

**To form a precipitate composed of large particle size.**

a. nucleation mechanism must prevail
b. particle growth must prevail
c. average relative super saturation must be large
d. precipitating reagent must be added rapidly.
e. The concentration of the precipitating reagent must be large.

**The correct answer is (b)**

**Upon addition of $AgNO_3$ to a solution of KSCN, AgSCN colloidal particles are formed, A 0.5 mol of $AgNO_3$ is added to a solution containing 1 mole of KSCN, what is the ion that is found in the primary adsorption layer.**

a. $SCN^-$ b. $K^+$ c. $NO3^-$ d. H-
e. $Ag^+$

**The correct answer is (a)**

**The mechanism of coprecipitation in which an ion like $Pb^{2+}$ replaces another ion like $Ba^{2+}$ is called:**

a. occlusion
b. adsorption
c. mechanical entrapment
d. mixed-crystal formation
e. peptization

**The correct answer is (d)**

Calculate the mass of $Hg_3PO_4$ (fw=696.74 g/mol) that is formed upon mixing 50.00 mL of a 0.423 M $Na_3PO_4$ solution with 34.42 mL of 0.5151 M $HgNO_3$ solution

a. 11.96 g
b. 7.321 g
c. 4.118 g
d. 1.035 g
e. 0.9721 g

**The correct answer is (c)**

**The process which is opposite of coagulation is:**

a. occlusion
b. mechanical entrapment
c. agglomeration
d. precipitation
e. peptization

**The correct answer is (e)**

**Calculate the mass of AgI (fw=234.8 g/mol) that van be produced from addition of excess $AgNO_3$ to 0.698 g sample that contains 30.6% $MgI_2$ (fw=278.11 g/mol)**

a. 0.124 g
b. 0.240 g
c. 0.361 g
d. 0.0356 g
e. $1.07 \times 10^{-3}$ g

**The correct answer is (c)**

**In the gravimetric analysis of sulfate ($SO_4^{2-}$) in $MgSO_4$ (fw=120.3g/mol) solution by precipitation as Ba $SO_4$ (fw=233.3g/mol). Suppose that a pocket containing $MgSO_4$ was occluded. What is the sign of error due to entrapment of $MgSO_4$ in this case.**

a. Positive　　b. negative　　c. zero
d. indeterminate　　e. positive or negative

**The correct answer is (b)**

* لأن Mw لـ **$MgSO_4$** أقل منه لـ **$BaSO_4$**

للتواصل مع المؤلف
0795306216

**Upon gravimetric analysis of Ba 2+ by precipit as the $BaSO_4$ preciption was contaminated by $PbSO_4$.The copercipitation in this case is referred to as:**

a. Occlusion b. adsorption c. peptization

d. mechanical entrapment e. mixed-crystal formation

**<u>The correct answer is (e)</u>**

**Encircle the correct statement:**

a. One must maximize the relative supersaturation ratio in order to obtain a large particle size.
b. The rate of nucleation increases with increasing relative supersaturation ratio.
c. The rate of particle growth is greately enhanced by high relative supesaturation ratio.
d. A colloidal precipitate is generally observed when the precipitate has high solubility.

**<u>The correct answer is (b)</u>**

**Encircle the correct statement:**

a. Peptization occurs when the coagulated solid is washed in a large volume of pure water.
b. Solubility increase with increased ionic strength.
c. Dropwise addition of the precipitating reagent is recommended to lower the Q value.
d. All of the above statement are correct.

**<u>The correct answer is (d)</u>**

**Encircle the correct statement:**

a. Digestion improves the purity and filterability of the Co-precipitated colloidal precipitates.

b. Addition of an electrolyte increases the chances of mixed crystal formation.

c. Co-precipitation always causes regative dterminate errors.

d. In homogeneous precipitation, the relative supersaturation ratio is kept low during the entire precipitation.

**<u>The correct answer is (d)</u>**

**An Analyst tried to determine $Cl^-$ by precipitation as AgCl: Encircle the correct statement.**

a. Silver nitrate was added slowly with stirring in order to increase Q.

b. Nitric acid was added to the washing water in order to increase the volume of the primary and secondary adsorption layers and hence cause peptization.

c. The precipitate was digested in order to decrease the relative supersaturation ratio.

d. Co-precipitate was caused by mechanical entrapment.

e. none-of the above statement is correct.

**<u>The correct answer is (e)</u>**

***Solution:***

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{m}{Mw} = \frac{0.3367}{106} = 3.176\times10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow n_{Na_2CO_3} = n_{H_2SO_4} = 3.176\times10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow [H_2SO_4] = \frac{n}{v} = \frac{3.176\times10^{-3}}{28.66\times10^{-3}} = 0.11\,M$$

**Encircle the correct statement:**

a) The rate of nucleation increases with increasing relative supersturation.
b) Fast addition of the precipitating reagent to the analyte solution minimizes (Q).
c) Precipitates having high Ksp values form colloidal precipitates.
d) Colloidal precipitates peptize by heating in presence of an electrolyte.
e) In gravimetric analysis it is not important to obtain a hydrous precipitate as the weighing form of the precipitate.

**The correct answer is (b)**

**Encircle the correct statement.**

a) precipitation from homogeneous solutions have the advantage of keeping high relative supersaturation value.
b) Coprecipitation is a process in which normally soluble compounds are precipitated from solution down with the precipitate.

c) Mixed crystal formation is a kind of coprecipitation that can, always cause a negative determinate error.
d) Both inclusion and mechanical entrapment are coprecipitants that can be removed by washing.
e) Digestion is not helpful in reducing errors caused by occlusion and mechanical entrapment.

**The correct answer is (b)**

**The process of dispersing an insoluble material into a liquid as a colloid is called:-**
a) nucleation. b) digestion. c) occlusion.
d) coagulation. e) peptization.

**The correct answer is (e)**

**Suppose that you are adding $AgNO_3$ to NaCl solution. What is the ion that exists in the counter-ion layer around AgCl particles after addition of an excess amount of $AgNO_3$ to NaCl solution.**

a. $Na^+$
b. $Cl^-$
c. $NO_3^-$
d. $Ag^+$
e. $OH^-$

**The correct answer is (c)**

**Encircle the correct statement which describes a gravimetric experiment.**

a. peptization is a result of decreased volumes of $1^0$ and $2^0$ adsorption layers.
b. Digestion increases surface adsorption
c. If one adds a little excess of the precipitating agent, one can achieve 100% precipitation of the analyte.
d. Mixed crystal formation will always results in a positive error.
e. Occlusion can be minimized by digcstion.

**The correct answer is (d)**

**A 0.3265 g sample containing NaCl (58.44) and $BaCl_2$ only (208.25 g/mol) yielded 0.3265 g of dried AgCl (143.32 g/mol) calculate the percent of $BaCl_2$ in the sample.**

a. 46.83% b. 25.63% c. 10.39 %
d. 18.62 % e. 37.89%

**A 3.586 g sample containing Magnisium chloride (95.0 g/mol) and Potassium chloride as dissolved in sufficient water to give 500 ml of solution. Analysis for the chloride content of a 50.0 ml aliquot resulted in the formation of 0.2136 g of AgCl (143.32 g/mol). The Magnessuim in a second 50.0 ml aliquot was precipitated as MgNH4PO4, on ignition 0.0563 g of Mg2P2O7 was formed. Calculate the percent of NaCl in the sample.**

a. 19.36 %      b. 25.26 %      c. 0.988 %
d. 13.44 %      e. none of the above

# الوحـــدة التاسعــة

# Chapter Nine

# طـــــــرق المعايـــــــرة

# Titemetric Methods

## المعايرة Titrimetry

تتضمن مجموعة من الطرق التحليلية التي تقوم مبدأ تحديد كمية محلول معروف التركيز والحجم والذي يتفاعل بشكل كلي مع المادة المراد تحليلها ( مجهولة الكمية).

Includes a group of analytical methods that are based on determining the quantity of a reagent of known concentration that is required to react completed with the analyte.

ويوجد عدة طرق للمعايرة هي:

١) المعايرة الحجمية Valumetric Titrimetry
٢) المعايرة الوزنية Gravemetric Titrimetry
٣) المعايرة الكهربائية Coulometric Titrimetry
٤) معايرة التأكسد والإختزال Redox Titrimetry

وسوف نقوم في هذه الوحدة بدراسة المعايرة الحجمية

١) المعايرة الحجمية Valumetric Titrimetry

وتعرف بأنها نوع من المعايرة والذي يكون فيه حجم المحلول المعياري هو الكمية المقاسة.

Type of titrimetry in which the volume of a standard reagent is the measured quantity

## بعض المصطلحات الهامة المستخدمة في المعايرة الحجمية
## Some terms used in Valumetric Titrimetry

### ١) المحلول المعياري Standard Solution

هي محلول من مادة معروفة التركيز يستخدم في التحليل بالمعايرة.

A reagent of exactly known concentration that is used in titrimetric analysis.

وينقسم إلى نوعين رئيسين وهما:

١) محلول معياري أولي Primary Standard Solution

٢) محلول معياري ثانوي Secondary Standard Solution

سوف يتم ذكرهم فيما بعد بالتفصيل.

### ٢) المعايرة Titration

هي عملية يتم فيها إضافة المحلول المعياري إلى محلول يحتوي المادة المراد تحليلها حتى يكتمل التفاعل بينهما وتنتهي كمية المادة المـــراد تحليلها.

A process in which a standard reagent is added to solution of an analyste until the reaction between the analyte and reagent is Judged to be complete.

### ٣) المعايرة العكسية (Back Titration)

هي عملية يتم فيها إضافة كمية زائدة من المحلول المعياري إلى المحلول المراد تحليله بحيث يتفاعل مع كل المادة المراد تحليلها والزائد من هذا المحلول المعياري يعاير باستخدام محلول معياري آخر لتحديد كمية المادة المراد تحليلها.

A process in which the excess of a standard solution used to consume an analyte is determined by titration with second standard solution.

### ٤) نقطة التكافؤ (Equivalence Point)

هي نقطة في المعايرة تتساوى فيها كمية المادة المضافة من المحلول المعياري مع كمية المادة المراد تحليلها.

The point in a titration when the amount of added standard reagent is exactly equivalent to the amount of analyte.

هذه النقطة يصعب تحديدها بالطرق التقليدية لأنها لا تحتوي على تغير فيزيائي "مثل تغير اللون" قد يلاحظه المحلل. No physical change.

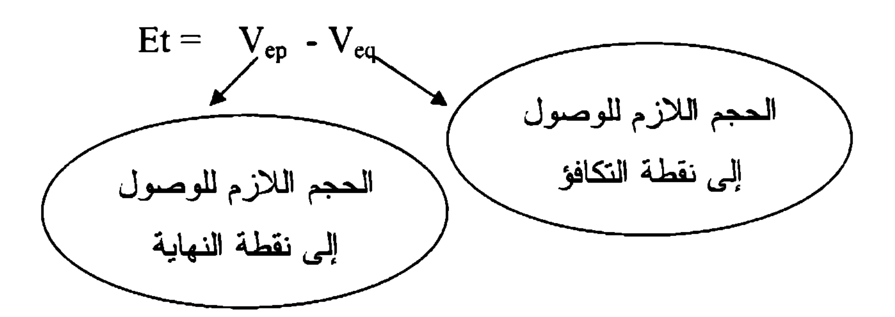
### ٥) نقطة النهاية (End Point)

هي نقطة في المعايرة تأتي مباشرة بعد نقطة التكافؤ ويحدث فيها تغير فيزيائي نلاحظه مباشرة.

The point in a titration when a physical change occurs.

### ٦) خطأ المعايرة (Titration Error)

هو الخطأ الناتج عن إضافة كمية إضافية من المحلول المعياري للوصول إلى نقطة النهاية عن ماهو لازم للوصول إلى نقطة التكافؤ.




ونستطيع إيجاد كمية هذا الخطأ باستخدام معايرة الخوالي (Blank titration). **سوف ندرسه لاحقاً**

### ٧) الكاشف (Indicator)

هي مادة تضاف للمحلول المراد تحليله بحيث تعطي تغير باللون عند الوصول لنقطة النهاية (End point).

### ❖ <u>المادة المعيارية الأوليه (Primary Standard)</u>

هي مادة عالية النقاوة (highly purified) مستقرة بحيث لا تتفاعل مع عناصر الهواء أو البكتيريا وبذلك تحافظ على تكوين وتركيز ثابت ونستطيع تحضير محلول بتركيز معين وذلك بإضافة كمية محدودة منها

بحجم محدد من المحلول وتستخدم كمادة مرجعية (Reference material) وذلك لتحديد تركيز المحاليل المعيارية الثانوية (Secondary Standard Solution) في عملية يطلق عليها اسم (Standardization) وذلك لتحديد تركيز المواد المعيارية الثانوية قبل إجراء عملية المعايرة بها بقليل.

وبشكل عام تكون المادة المعيارية الأولية عبارة عن مركب ضعيف (weak) فقد تكون حمض ضعيف (weak acid) أو قاعدة ضعيفة (weak base).

يجب أن تمتلك المادة المعيارية الأولية عدة صفات وهي:

١) نقاوة عالية (High Purity).
٢) مستقرة في الهواء الجوي (atmospheric stability).
٣) أن لا تكون مركبات مائية لها القدرة على امتصاص الرطوبة الجوية (absence of hydrate water).
٤) تكلفته معتدله (Modest cost).
٥) يذوب في الوسط الذي ستجري فيه المعايرة Reasonable solubility in the titration medium.

٦) يمتلك كتلة مولية مرتفعة (وذلك لتقليل الخطأ النسبي الناتج عن عملية التوزين في حسابات التركيز. Reasonably large molar mass (Mw)

❖ **المادة المعيارية الثانوية (Secondary Standard)**

هي مواد ومحاليل نستطيع معرفة تركيزها بواسطة التحليل الكيميائي "معايرة مع محلول معياري أولي" ويستخدم كمادة مرجعية (Reference material) في عمليات التحليل المعايرة، وتكون المادة المعيارية الثانوية بشكل عام قوية (strong) فقد تكون حمض قوي (strong acid) أو قاعدة قوية (strong base) .... إلخ.

ويجب على هذه المواد أن تمتلك الصفات التالية:

١) مستقرة نسبياً "خلال الفترة التي يتم فيها إجراء عملية المعايرة" be sufficiently stable.

٢) تتفاعل بشكل سريع مع المادة المراد تحليلها React rapidly with the analyte.

٣) تتفاعل بشكل مكتمل تقريباً مع المادة المراد تحليلها React more or less complexly with the analyte.

٤) يجب أن يكون اختياري بتفاعله مع المادة المراد تحليلها Undergo a selective reaction with the analyte.

## حسابات المعايرة الحجمية Volumetric Calculation

لا يوجد جديد هنا، كما مرَّ معنا بالسابق تماماً بالإعتماد على المعادلة الموزونة وحساب عدد المولات وإيجاد المجاهيل على إختلاف نوعها "كتلة، تركيز، ..... إلخ" والأسئلة التالية ستوضح هذه الفكرة.

***Example:***
Describe the preparation of 2.000 L of 0.0500 M $AgNO_3$ (169.87 g/mol) from the primary standard grade solid.

صف طريقة تحضير محلول بحجم (2.000L) وتركيز (0.0500) من $AgNO_3$ (Mw=169.87g/mol) من مادته الأولية الصلبة

***Solution:***

$n_{AgNO_3} = M \times V$
$= 0.05 \times 2 = 0.1$ mol

$m_{AgNO_3} = n \times Mw$
$= 0.1 \times 169.87 = 16.987$ g

***Example:***
A standard 0.0100 M solution of $Na^+$ is required to calibrate a flame photometric method to determine the element. Describe how 500 mL of this solution can be prepared from primary standard $Na_2CO_3$ (105.99 g/ml).

محلول معياري من ($Na^+$) بتركيز (0.0100m) يستخدم في إحدى طـرق التحليل الآلي وهي (flame photometric) لتحديد العناصر، صف كيفيـة تحضير محلول بحجم (500ml) من هذا الأيون مـن المحلـول المعيـاري الأولي ($Na_2Co_3$) (Mw=105.99 g/mol).

V = 500 ml = 0.5 L

$$n_{Na^+} = m \times V$$
$$= 0.01 \times 0.5 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$2 \text{ mol } Na^+ \longrightarrow 1 \text{ mol of } Na_2CO_3$$
$$5 \times 10^{-3} \text{ mol } Na^+ \longrightarrow X \text{ mol of } Na_2CO_3$$

$$\Rightarrow n_{Na_2CO_3} = \frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
$$m_{Na_2CO_3} = n \times Mw$$
$$= 2.5 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.265 \text{ g}$$

***Example:***

How would you prepare 50.0 mL portions of standard solutions that are 0.00500 M, 0.00200 M, and 0.00100 M in $Na^+$ from 0.010 M solution of $Na^+$?

كيف تستطيع تحضير محلول حجمه (50.0ml) بتركيز

0.00100 m (c     0.00200 m (b     0.00500 m (a

من محلول وبتركيز (0.010m) من $Na^+$

***Solution:***

a) $M_1 V_1 = M_2 V_2$
$0.01 \times V_1 = 0.005 \times 50$
$\Rightarrow V_1 = 25$ ml

b) $M_1V_1 = M_2V_2$
$0.01 \times V_1 = 0.002 \times 50$
$\Rightarrow V_1 = 10$ ml

c) $M_1V_1 = M_2V_2$
$0.01 \times V_1 = 0.001 \times 50$
$\Rightarrow V_1 = 5$ ml

***Example:***
A 50.00 mL portion of an HCl solution required 29.71 mL of 0.01963 M $Ba(OH)_2$ to reach an end point with bromocresol green indicator. Calculate the molarity to the HCl.

(50.0 ml) من HCl اللازم للوصول لنقطة النهاية عند معايرة محلول مـــن ($Ba(OH)_2$) بتركيز (0.01963) وحجم (29.71 ml) احـــسب التركيـــز المولاري لـــ HCL ؟

***Solution:***

$V_{Ba(OH)_2} = 29.71\,ml = 0.02971\,L$

$n_{Ba(OH)2} = m \times V = 0.01963 \times 0.02971 = 5.83 \times 10^{-4}\ mol$

$1\,mol\ of\ Ba(OH)_2 \longrightarrow 2\,mol\ HCl$

$5.83 \times 10^{-4}\ mol\ of\ Ba(OH)_2 \longrightarrow X\,mol\ HCl$

$\Rightarrow n_{HCl} = 1.166 \times 10^{-3}\ mol$

$V_{HC}l = 500\,ml = 0.05\,L$

$$\Rightarrow M_{HCl} = \frac{n}{v} = \frac{1.166 \times 10^{-3}}{0.05} = 0.02333\,M$$

***Example:***

Titration of 0.2121 g of pure $Na_2C_2O_4$ (134.00 g/mol) required 43.31 mL of $KMnO_4$. what is the molarity of the $KMnO_4$ solution? The chemical reaction is:

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn_2 + + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

عند معايرة (0.2121g) من المادة النقية لـــ ($Na_2C_2O_4$) (Mw=134g/mol) إحتجنا إلى (43.41 ml) من محلول ($KMnO_4$) هو التركيز المولاري لـــ $KMnO_4$ ومعادلة التفاعل هي:

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn_2 + + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

***Solution:***

$MnO_4^-$ بالمعادلة هي نفسها $KMnO_4$ و $C_2O_4^{-2}$ في المعادلة هي نفسها $Na_2C_2O_4$.

$$V_{Na_2C_2O4} = \frac{m}{Mw} = \frac{0.2121}{134} = 1.583\times10^{-3}\ mol$$

$$5\ mol\ of\ Na_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ mol\ KMnO_4$$
$$1.583\times10^{-3}\ mol\ of\ Na_2C_2O_4 \longrightarrow X\ mol\ KnO_4$$

$$\Rightarrow n_{KMnO_4} = 6.33\times10^{-4}\ mol$$
$$V_{KMnO_4} = 43.31\ ml = 0.04331\ L$$
$$\Rightarrow M_{KMnO_4} = \frac{n}{v} = \frac{6.33\times10^{-4}}{0.04331} = 0.01462\ M$$

***Example:***

A 0.8040 g sample of an iron ore is dissolved in acid. The iron is then reduced to $Fe^{2+}$ and titrated with 47.22 mL of 0.02242 M $KMnO_4$ solution. Calculate the results of this analysis in terms of (a) %Fe (55.847 g/mol) and (b) % $Fe_3O_4$ (231.54 g/mol). The reaction of the analyte with the reagent is described by the equation.

(0.8040 g) وزن عينة من خام الحديد، أذيبت في حامض، وتم إختزال الحديد ليتحول إلى ($Fe^{2+}$) الذي تم معايرته مع محلول من ($KM_nO_4$) بحجم (47.22 ml) وتركيز (0.02242 M) احسب النتائج على شكل:

(a النسبة المئوية لـ Fe (Mw=55.847 g/mol)

(b النسبة المئوية لـ $Fe_3O_4$ (Mw=231.54 g/mol)

***Solution:***

a)

$$V_{KMnO_4} = 47.22 \text{ ml} = 0.04722\,\text{L}$$
$$n_{KMnO_4} = m \times V$$
$$= 0.02242 \times 0.04722 = 1.0587 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol of } KMnO_4 \longrightarrow 5 \text{ mol } Fe^{+2}$$
$$1.0587 \times 10^{-3} \text{ mol of } KMnO_4 \longrightarrow X \text{ mol } Fe^{2+}$$

$$\Rightarrow n_{Fe^{+2}} = 5.293 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
$$\Rightarrow M_{Fe^{2+}} = n \times Mw$$
$$= 5.293 \times 10^{-3} \times 55.847 = 0.2956\,\text{g}$$

$$\% Fe^{+2} = \frac{m_{Fe^{+2}}}{m_{sample}} \times 100\%$$
$$= \frac{0.2956}{0.8040} \times 100\% = 36.77\%$$

b)

أوجدنا عدد مولات $Fe^{2+}$ من الفرع الأول وتساوي ( $5.293 \times 10^{-3}$ mol) ونلاحظ أن كل جزئ من ($Fe_3O_4$) يحتوي على ثلاث ذرات من (Fe).

$$3 \text{ mol of } Fe^{+2} \longrightarrow 1 \text{ mol } Fe_3O_4$$

$$5.293 \times 10^{-3} \text{ mol of } Fe^{+2} \longrightarrow X \text{ mol } Fe_3O_4$$

$$\Rightarrow n_{Fe_3O_4} = 1.764 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{Fe_3O_4} = n \times Mw$$

$$= 1.764 \times 10^{-3} \times 231.54 = 0.4085 \text{ g}$$

$$\% Fe_3O_4 = \frac{m_{Fe_3O_4}}{m_{sample}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.4085}{0.8040} \times 100\% = 50.81\%$$

***Example:***

The phosphorus in a 4.258 g sample of a plant food was converted to $PO_4^{3-}$ and precipitated as $Ag_3PO_4$ through the addition of 50.00 mL of 0.0820 M KSCN. Express the results of this analysis in terms of % $P_2O_5$.

The chemical reactions are:

$$P_2O_5 + 9\,H_2O \longrightarrow 2\,PO_4^{3-} + 6\,H_3O^+$$

$$2\,PO_4^{3-} + 6\,Ag^+ \longrightarrow 2\,Ag_3PO_{4(s)}$$

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN_{(s)}$$

الفسفور الموجود في عينة من الطعام النباتي وزنها (4.258 g) تم تحويلهـا إلى ($PO_4^{-3}$) وتم ترسيب هذا الأيون علـــى شـــكل ($Ag_3\ \ PO_4$) بإضـــافة (50.0ml) بتركيز (0.0820 M) من $AgNO_3$ والزائد من $AgNO_3$ تـــم معايرته عكسياً مع (4.86ml) بتركيز (0.0625 m) من (KSCN)، عبِّـــر عن نتيجة التحليل بالنسبة المئوية لـــ($\%\ P_2O_5$)

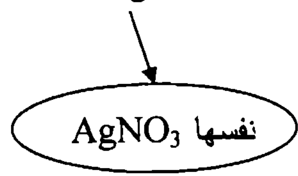
***Solution:***

هذا السؤال يمثل المعايرة العكسية التي سندرس طريقة حلها بالتفصيل في هذا السؤال والذي يليه:

$$\left(\text{عدد مولات } AgNO_3 \text{ الكلي}\right) = \left(\text{عدد مولات } AgNO_3 \text{ المتفاعلة مع } PO_4^{-3}\right) + \left(\text{عدد مولات } AgNO_3 \text{ المتفاعلة مع } KSCN\right)$$

ومن خلال المعادلات المعطاة بالسؤال فإن:

$$2\,\text{mol of } PO_4^{-3} \longrightarrow 6\,\text{mol of } Ag^+$$



$\Rightarrow n_{AgNO_3} = 3 \text{ x } n_{PO_4^{-3}}$ .................. (2)

المتفاعلة مع
$PO_4^{-3}$

$1 \text{ mol of } SCN^- \longrightarrow 1 \text{ mol of } Ag^+$

نفسها KSCN      نفسها $AgNO_3$

$\Rightarrow n_{AgNO_3} = n_{KSCN} = (M \text{ x } V)_{KSCN}$ ........... (3)




بتعويض المعادلتين (2,3) في المعادلة رقم (1)

$$(M \times V)_{AgNO_3} = 3\, n_{PO_4^{-3}} + (M \times V)_{KSCN}$$

$$(0.082 \times 0.05) = 3\, n_{PO_4^{-3}} + (0.0625 \times 4.86 \times 10^{-3})$$

$$\Rightarrow 3\, nPO_4^{-3} = \frac{(0.082 \times 0.05) - (0.0625 \times 4.86 \times 10^{-3})}{3}$$

$$n_{PO_4^{-3}} = 1.2654 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

من المعادلة الأولى من المعادلات المعطاة بالسؤال

$$1 \text{ mol of } P_2O_5 \longrightarrow 2 \text{ mol } PO_4^{-3}$$

$$X \text{ mol of } P_2O_5 \longrightarrow 1.2654 \times 10^{-3} \text{ mol } PO_4^{3-}$$

$$\Rightarrow n_{P_2O_5} = 6.327 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{P_2O_5} = n \times Mw$$

$$= 6.327 \times 10^{-4} \times 141.9 = 0.08972 \text{ g}$$

$$\% P_2O_5 = \frac{m_{P_2O_5}}{m_{sample}} \times 100\%$$

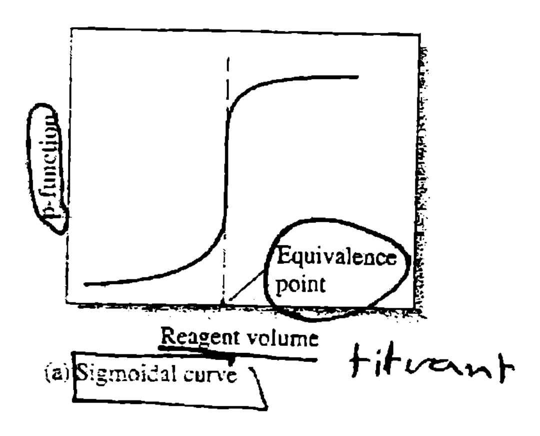
$$= \frac{0.08978}{4.258} \times 100\% = 2.11\%$$

## أنـــواع منحنيـــات المعايـــرة Types of Titration

يوجد نوعين من منحنيات المعايرة وهما:

### ١) منحنى Sigmoidal Curve (S)

يكون هذا المنحنى برسم إقتران (P) (P-function) للمادة المـــراد تحليلها (analyte) مقابــل حجــم المحلــول المعـــاير (Reagent) المستخدم في عملية المعايرة ويكون على شكل حـــرف (S) ولـــذلك يطلق عليه اسم (Sigmoidal Curve).

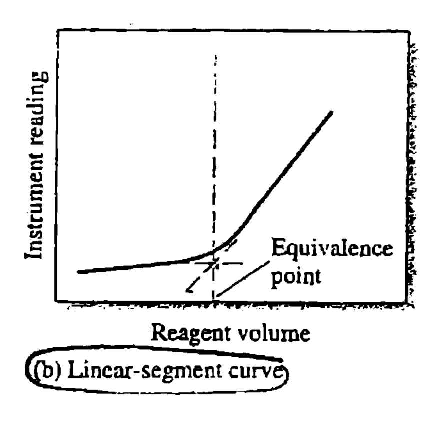


(a) Sigmoidal curve

## ٢) المنحنى الخطي المنفصل Liner – segment curve

في هذا المنحنى نقوم برسم قراءة الجهاز (instrument reading) المستخدم في عملية المعايرة وهذه القراءة تتناسب طردياً مع تركيــز المادة المراد تحليلها (analyte) مقابــل حجــم المحلــول المعـــاير (Reagent).

ونلاحظ أن شكل المنحنى عبارة عن خط مستقيم منفصل عند نقطـــة التكافؤ (equivilant point) لذلك يطلق عليه اسم (Linear-sigment curve).



(b) Linear-segment curve

**ملاحظة هامة**

عزيزي الطالب إنتبه لموقع نقطـــة التكـــافؤ (equivilant point) وكيفية تحديدها في كلتا المنحنيين.

**معايرة الترسيب (Precipation Titrimetry)**

هي المعايرة التي يتكون فيها راسب شحيح الذوبان وعادة في هذا النوع من المعايرة نستخدم نترات الفضة (Silver nitrate $AgNo_3$) كمـــادة معـــايرة (Precipitating Agent) وقدرته على التفاعل مع الهاليدات ( $I^-$, $Br^-$,$Cl^-$ ) والأيونـــات الـــسالبة النبيهـــة بالهاليـــدات (halide-like anions) مثـــل ($CNO^-$, $CN^-$, $SCN^-$) بحيث يكون $Ag^+$ معها راسب شحيح الذوبان.

وبسبب استخدام نترات الفضة ($AgNo_3$) يطلق على هذا النوع من المعايرة إسم (Argenometric method) في هذا النوع من العايرة يكون ( $AgNo_3$)هو المادة المعايرة بحيث أن حجمه يتغير مع مرور الوقت والمادة المعايرة وهي الهاليدات أو الأيونات الشبيهة بها تكون بالأسفل (داخل وعـــاء Beacker) بحجم وتركيز معين أو العكس.

خلال هذه المعايرة نقوم برسم إختزان (P) للأيون السالب للهاليدات وأشباها ($P[x^-]$|) أو ($P[Ag^+]$) مقابل حجم ($AgNo_3$) المضـاف.

وهنا سوف نرسم ($P[Ag^+]$) مقابل حجم ($AgNo_3$) المضـاف.

من خلال معرفتنا لعدد مولات $(AgNo_3)$ وعدد مولات الهاليد أو شبيهه $(x^-)$ نستطيع معرفة موقعنا من المعايرة أو استخدام القانون المناسب لها، والقوانين تكون كالتالي:

**١) في بداية المعايرة (at initial)**

لم يتفاعل شيء من $(x^-)$ مع $(Ag^+)$

$n_{AgNo3} = 0 \, . \, (n_{AgNo3} = n_{Ag+})$

$\Rightarrow$

$Px = - \log [x^-]$

**٢) قبل نقطة التكافؤ (Before equivilant point)**

$n_{X^-} \rangle \, n_{AgNO_3}$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{x^-} - n_{AgNO_3}}$$




$V_{Tot}$ = Total Volume (L) الحجم الكلي للمحلول

وهو مجموع الحجوم لـ $X^-$ و $AgNo_3$

$$\Rightarrow \quad [X^-] = \frac{n_{X^-} - n_{AgNO_3}}{V_{Tot}}$$

## ٣) عند نقطة التكافؤ (at equivilant point)

$n_{X^-} = n_{AgNO_3}$

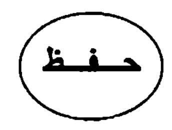
$$\Rightarrow \boxed{[X^-]=[Ag^+]=\sqrt{K_{sp}}}$$




## ٤) بعد نقطة التكافؤ (after equivilant Point)

$n_{AgNO_3} \rangle n_{X^-}$

$$\Rightarrow \boxed{[Ag^+]=\frac{n_{AgNO_3}-n_{X^-}}{V_{Tot}}}$$




$$\boxed{[X^-]=\frac{K_{sp}\times V_{Tot}}{n_{AgNO_3}-n_{X^-}}}$$

**ملاحظة هامة:**

❖ عزيزي الطالب يجب معرفة عدد مولات كــل ($X^-$) و ($AgNO_3$) ثــم تقرر موقعك من المعايرة واستخدام القانون المناسب.

لقد قمت باشتقاق القوانين وتبسيطها لاستخدامها بشكل مباشر بالحل.

❖ السؤال التالي يوضح طريقة الحل.

***Example:***
Perform calculations needed to generate a titration curve for 50.00 mL of 0.0500 M NaCl with 0.1000 M $AgNO_3$ (for AgCl, Ksp=$1.82 \times 10^{-10}$)

Reaction:

$$Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$$

قم بعمل الحسابات المناسبة لعمل منحنى معايرة لمحلول من (NaCl) بتركيز (0.0500 M) وحجم (50.00 ml) مـــع محلـــول مـــن $AgNO_3$ بتركيـــز (0.1000 M). (Ksp for AgCl=$1.82 \times 10^{-10}$)

***Solution:***
عزيزي الطالب سوف أقوم بالمعايرة على أربع خطوات كالسابق وحساب كل من ($P_{Ag}$) و ($P_{Cl}$).

١) عند البداية ($V_{AgNO_3}$=0)

$\Rightarrow n_{AgNO_3} = 0$
$\Rightarrow [Cl^-] = [NaCl] = 0.05$ M
$\Rightarrow P_{Cl} = -\log [Cl^-] = -\log 0.05 = 1.3$

٢) قبل نقطة التكافؤ (VAgNO3=10 ml)

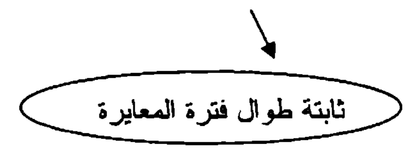
VNaCl = 50 ml = 0.05 L
VAgNO3 = 10 ml = 0.01 L

نقوم بحساب عدد مولات كل من (Ag+, Cl-) وتذكر عزيزي الطالب بأن:

$$n_{Cl^-} = n_{NaCl}$$

$$n_{Ag^+} = n_{AgNO_3}$$

$\Rightarrow$ nCl- = M x V = 0.05 x 0.05 = 2.5 x 10-3 mol




nAg+ = M x V = 0.1 x 0.01 = 1 x 10-3 mol

نحن قبل نقطة التكافؤ $\Rightarrow$ nCl- > nAg+

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{x^-} - n_{AgNO_3}}$$

$$= \frac{1.82 \times 10^{-10} \times (0.05 + 0.01)}{(2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3})} = 7.82 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow P_{Ag} = -\log[Ag^+] = -\log(7.82 \times 10^{-9}) = 8.137$$

٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{AgNO_3}$=25 ml)

$V_{AgNO_3} = 25\,ml = 0.025\,L$

$n_{Cl^-} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol$ (من الفرع السابق)

$n_{Ag^+} = M \times V = 0.1 \times 0.025 = 2.5 \times 10^{-3}\ mol$

$\Rightarrow n_{Cl^-} = n_{Ag^+} \Rightarrow$ نحن عند نقطة التكافؤ

$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{Ksp}$

$= \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}\ M$

$\Rightarrow P_{Cl} = P_{Ag} = -\log(1.35 \times 10_{-5}) = 4.87$

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{AgNO_3}$=26 ml)

$V_{AgNO_3} = 26\,ml = 0.026\,L$

$n_{Cl^-} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol$ (ثابتة)

$n_{Ag^+} = M \times V = 0.1 \times 0.026 = 2.6 \times 10^{-3}\ mol$

$\Rightarrow n_{Ag^+} \rangle n_{Cl^-} \Rightarrow$ نحن بعد نقطة التكافؤ

$$\Rightarrow \quad [Ag^+] = \frac{n_{Ag^+} - n_{Cl^-}}{V_{Tot}}$$

$$= \frac{(2.6 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})}{(0.05 + 0.026)} = 1.316 \times 10^{-3}\ M$$

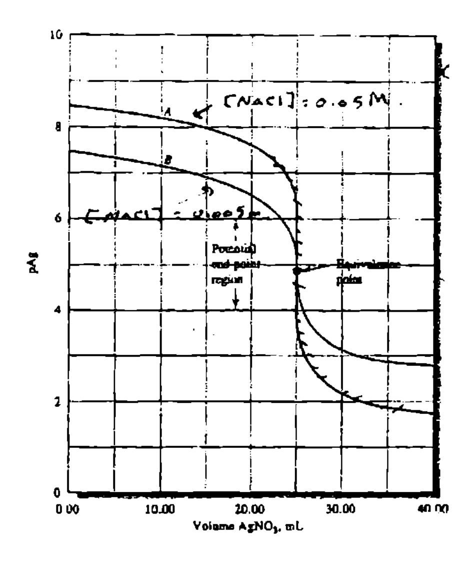
$\Rightarrow P_{Ag} = 2.88$

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{AgNO_3} - n_{Cl^-}} = \frac{1.82\times10^{-10} \times (0.05+0.026)}{(2.6\times10^{-3}) - (2.5\times10^{-3})} = 1.38\times10^{-7} M$$

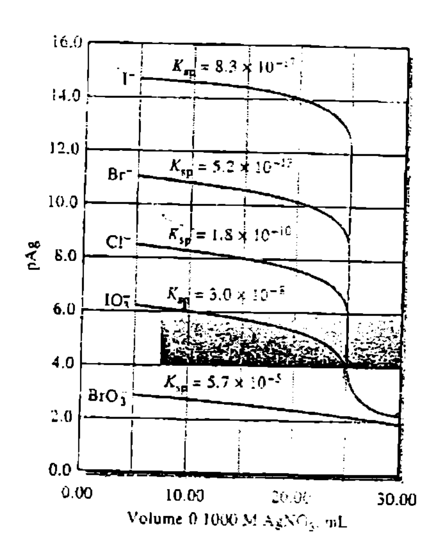
## العوامل المؤثرة على معايرة الترسيب

## Factors affecting of precipitation titrimetry

١) كلما زاد تركيز المادة المراد تحليلها (analyte) زادت القفـزة (jump) في عملية المعايرة وبذلك تصبح المعايرة أفضل وأكثر دقة.




٢) كلما قلت (Ksp) زادت لاقفزة (jump) في عملية التحليل وبذلك تـصبح المعايرة أفضل وأكثر دقة.




## الكواشف المستخدمة في المعايرة بواسطة ($AgNO_3$)

## Indicators for Argentometric Titrations

يوجد ثلاث طرق للمعايرة باستخدام ($AgNO_3$) سوف أذكرها وأذكر الكواشف المستخدمة فيها والوسط (medium) الذي يجري فيه التفاعل وهي كالتالي:

**(١) طريقة مور (The Morh method)**

تستخدم هذه الطريقة لتحديد تركيز كل من الأيونات التالية ( $Cl^-$, $Br^-$, $CN^-$) بحيث يستخدم أيوم الكروميت (Chromate ion $CrO_4^{-2}$) ككاشف، بحيث يعطي لون أحمر قرميدي (brick-red) لراسب ($Ag_2CrO_4$ Precipitate) المتكون بعد إنتهاء كمية الأيون المراد تحليله

$(CN^-, Br^-, Cl^-)$ حسب المعادلة التالية:

$$2Ag^+ + CrO_4^{-2} \longrightarrow \underset{\text{brick-red}}{Ag_2CrO_{4(s)}}$$

مهم

يجب أن تحدث هذه المعايرة في وسط متعادل (neutral) أو قاعدي (Basic medium) (PH from 7-10) والسبب لأن $CrO_4^{-2}$ عبارة عن قاعدة مرافقة لحمض $(H_2CrO_4)$ بحيث تتفاعل في الوسط الحامضي (acidic medium).

وبذلك يفقد $(CrO_4^{2-})$ خاصيته ككاشف وتكون طريقة مور بالمعايرة المباشرة (Direct Titration)

## (٢) طريقة فاجان (The Fajans method)

تعمل طريقة فاجان على المعايرة المباشرة باستخدام كواشف إدمصاصية (adsorption indicators) تلتصق بسطح الراسب المتكون بعد نقطة التكافؤ (equivilant point) مباشرة لاعطاء لون مختلف للراسب.

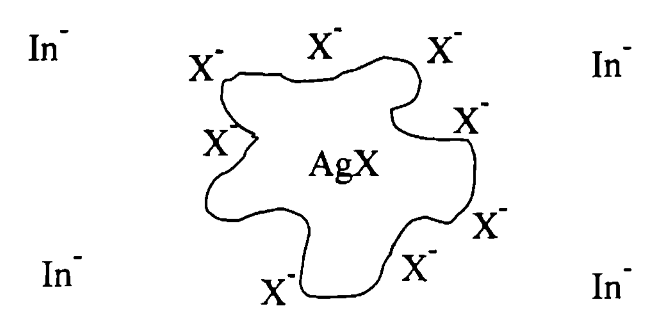
ومن أنواع هذه الكواشف:

A) Fluorescein indicator

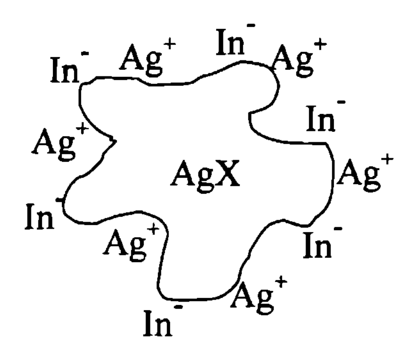
بحيث يتغير لونه م نأصفر إلى أخضر (yellow – green)

B) Iosin

وسبب ارتباط الكاشف بالراسب بعد نقطة التكافؤ هو أنه قبـل نقطـة التكافؤ يكون [X-] هو الزائد (excess) في المحلول وبـذلك يحـيط بالراسب لذلك يتنافر مع الكاشف الذي يحمل هو أيضاً بـدوره شـحنة سالبة.




أما بعد نقطة التكافؤ فإن أيون (Ag+) يكون هو الزائد (excess) والمحـيط بالراسب لذلك يتجاذب مع الكاشف ويربطه بالراسب.



تكون المعايرة حسب طريقة فاجان، سريعة (Rapid) ودقيقة (accurate) ومصادقة (reliable) لكنها محدودة لعدد من معايرات الترسيب يتكون فيها راسب غروي بسرعة.

### (٣) طريقة فولهارد (The Volhard method)

تعتمد هذه الطريقة على معايرة (Ag+) مع (SCN-) حسب المعادلة التالية:

$$Ag^{+} + SCN^{-} \longrightarrow AgSCN_{(s)}$$

واستخدام كاشف (Irom (III) Fe+3) والذي يعطي محلول لونه أحمر (red) عند تفاعبه مع الزائد من -SCN بعد نقطة التكافؤ حسب المعادلة التالية:

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow FeSCN^{+2}_{(aq)}$$ حفظ

دائما تقوم طريقة فولهارد على عمل معايرة عكسية (Back-titration) وذلك بإضافة كمية زائدة من ($AgNO_3$) للمحلول الذي يحتوي المادة المراد تحليلها ($X^-$) والتفاعل معها بشكل كلي والزائد (excess) من $AgNO_3$ تتم معايرته بواسطة ($SCN^-$) باستخدام كاشف ($Fe^{3+}$).

**<u>ملاحظة هامة:</u>**

ذائبية (AgSCN) أقل من ذائبية (AgBr, AgCl= AgX) وهذا يؤدي إلى أن يحل ($SCN^-$) مكان ($X^-$) بعد نفاذ كمية $Ag^+$ من المحلول، لذلك لابد من منع هذا التفاعل عن طريق:

١. ترسيب (AgX) قبل البدء في معايرة الزائد من $Ag^+$ مع ($SCN^-$)،

Filtrating the silver chloride before under taking the Back-titration

٢. تغليف الراسب (AgX) الناتج بمادة (Nitro Benzene) لمنعها من التفاعل.

Use Nitro Benzene to cover the (AgX) Precipitate.

**ملاحظة هامة:**

يجب أن يجري هذا التفاعل في وسط حامضي (acidic medium) لمنع ترسيب الكاشف ($Fe^{3+}$) على شكل أوكسيد الحديد ($Fe_2O_3$) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_{3(s)}$$

## مبادئ معايرة الإبطال (للحموض والقواعد).

## Principles of Neutralization Titrations

في هذا الجزء من المعايرات سوف نقوم بمعايرة الإبطال للحمض والقاعدة لكن ليس بالطريقة المبسطة التي مرت معنا في كيمياء (١٠١)، لكن بطريقة لرسم منحنى المعايرة كما ورد في نهاية الوحدة السابقة من معايرة الترسيب.

## المحاليل المعيارية (standard solutions):

المحاليل المعيارية المستخدمة في معايرة الحمض والقاعدة تكون أحماض أو قواعد قوية دائماً (always strong Acids or Bases) ومن أشهرها ( HCl, $HNO_3$, $HClO_4$, $H_2SO_4$, NaOH, KOH). وفي هذه الوحدة سيكون استخدامنا لـ (HCl التي تعمل بنفس طريقة $HNO_3$، $HClO_4$ من حيث الحسابات) و (NaOH التي تعمل بنفس طريقة KOH).

ولا تستخدم الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة كمواد معيارية لأن تفاعلها بطيء وغير مكتمل وبذلك لا تعطي نتائج التحليل الصحيحة.

## كواشف الحموض والقواعد (Acid/Base Indicators):

تكون قواعد معايرة الحمض والقاعدة عبارة عن أحماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة بحيث يختلف لونها وهي غير متفككة عن لون حمضها أو قاعدتها المرافقة

Weak organic Acid or weak organic Base whose undissociated form differs in color from its conjugate Base or its conjugate Acid

حسب المعادلة التالية:

$$\underset{\text{acid color}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{base color}}{In^-} + H_3O^+$$

ومثال على الكواشف العضوية المستخدمة هو فينول فثالين ( phenol phthalien) الذي يتغير لونه من عديم اللون (colorless) في الوسط الحامضي (acidic medium) إلى أحمر (red) أو زهري (pink) في الوسط القاعدي (Basic medium) وكل كاشف له فترة يعمل فيها نطلق عليها إسم مدى الرقم الهيدروجيني للكاشف (Indicator PH Range)

Indicator PH Range = PKa ± 1

Ka = تعبير ثابت التفكك للكاشف من النوع الحامضي.

Equilibrium constant expression for the dissociation of an acid type indication

وكل كاشف له (Ka) ثابتة لا تتغير.

ومن خلال قيم هذا المدى في الرقم الهيدروجيني نستطيع اختيار الكاشف المناسب (Suitable Indicator) لعملية المعايرة التي سنقوم بها، وهذا باختيار مدى للرقم الهيدروجيني تكون فيه نقطة التكافؤ ( equivalent point) لعملية المعايرة من ضمنه.

والجدول التالي يبين بعض أنواع الكواشف ومدى الرقم الهيـــدروجيني لهـــذه الكواشف واللون الذي يعبر عنه في كل وسط.

Some Important Acid/Base Indicators

| Common Name | Transition Range, pH | $pK_a$* | Color Change† | Indicator Type‡ |
|---|---|---|---|---|
| Thymol blue | 1.2–2.8 | 1.65§ | R–Y | 1 |
| | 8.0–9.6 | 8.96§ | Y–B | |
| Methyl yellow | 2.9–4.0 | | R–Y | 2 |
| Methyl orange | 3.1–4.4 | 3.46§ | R–O | 2 |
| Bromocresol green | 3.8–5.4 | 4.66§ | Y–B | 1 |
| Methyl red | 4.2–6.3 | 5.00§ | R–Y | 2 |
| Bromocresol purple | 5.2–6.8 | 6.12§ | Y–P | 1 |
| Bromothymol blue | 6.2–7.6 | 7.10§ | Y–B | 1 |
| Phenol red | 6.8–8.4 | 7.81§ | Y–R | 1 |
| Cresol purple | 7.6–9.2 | | Y–P | 1 |
| Phenolphthalein | 8.3–10.0 | | C–R | 1 |
| Thymolphthalein | 9.3–10.5 | | C–B | 1 |
| Alizarin yellow GG | 10–12 | | C–Y | 2 |

*At ionic strength of 0.1.
†B = blue; C = colorless; O = orange; P = purple; R = red; Y = yellow.
‡(1) Acid type: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Base type: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.
§For the reaction $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

***Example:***

إذا كانت نقطة التكافؤ لعملية المعايرة = ٧ فإننا نختار من الجـــدول الـــسابق (Phenol red) الذي يمتلك مدى للرقم الهيدروجيني هو (6.8 – 8.4) بحيث تكون (ph=7) من ضمنه.

## معايرة الأحماض القوية و القواعد القوية

## Titration of strong Acids and strong Bases

سوف نستخدم في هذا المعايرة (HCl) كحمض قوي " ولو وضـعنا مكانــه $HNO_3$ أو $HClO_4$ يكون الحل بنفس الطريقة" و (NOH) كقاعدة قويــة " ولو وضعنا مكانه KOH يكون الحل بنفس الطريقة" ويعتمد القانون المستخدم على عدد مولات كل من (NaOH، HCl).

١. إذا كان HCl لوحده في المحلول

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = [HCl]}$$

٢. إذا كانت NaOH لوحدها في المحلول

$$\Rightarrow \boxed{[OH^-] = [NaOH]}$$

٣. إذا كان $(n_{NaOH} < n_{HCl})$

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_{Tot}}}$$

بوحدة ليتر

٤. إذا كان $(n_{NaOH} > n_{HCl})$

$$\Rightarrow \quad \boxed{[OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HCl}}{V_{Tot}}}$$

٥. إذا كان $(n_{NaOH} = n_{HCl})$

$$\Rightarrow \quad \boxed{PH=7}$$

لأننا نكون وصلنا لنقطة التكافؤ، ونحن نعلم أن تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية يعطي ملح متعادل (neutral salt)

والسؤال التالي يوضح كيفية الحل:

***Example:***

Generate the hypothetical titration curve for the titration of 50.00 mL of 0.0500 M HCl with 0.1000 M NaOH.

إصنع منحنى المعايرة الإفتراضي لمعايرة (50.00 ml) بتركيز (0.050 m) من HCl مع محلول معياري من (NaOH) بتركيز (0.10 m).

***Solution:***

سوف آخذ عدة نقاط كما ورد في معايرة الترسيب وهي كالتالي:

١) في البداية $(V_{NaOH} = 0\ ml)$ at initial

$\Rightarrow [H_3O^+] = [HCl] = 0.05\ M$

$\Rightarrow PH = -\log[H_3O^+] = -\log 0.05 = 1.3$

٢) قبل نقطة التكافؤ ( Before equivalent point($V_{NaOH}$ = 10ml

$n_{HCl} = m \times v = 0.05 \times 50 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol

ثابتة طوال فترة المعايرة

$n_{NaOH} = m \times v = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3}$ mol.

$\Rightarrow n_{HCl} > n_{NaOH}$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_{Tot}} = \frac{(2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3})}{(50 + 10) \times 10^{-3}} = 0.025\ M$$

$\Rightarrow PH = -\log 0.025 = 1.6$

٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{NaOH}$ = 25 ml) at equivalent Point

$n_{HCl} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol (من الخطوة السابقة)

$n_{NaOH} = M \times V = 0.1 \times 25 \times 10^{-3}$

$\Rightarrow n_{HCl} = n_{NaOH} \Rightarrow$ **PH=7**

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{NaOH}$=25.1 ml)        after equivilant point

$n_{HCl}$ = 2.5 x 10-3 mol

$\Rightarrow n_{NaOH} = M \, xV = 0.1 \times 25.1 \times 10^{-7} = 2.51 \times 10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{NaOH} > n_{HCl}$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HCl}}{V_{Tol}}$$

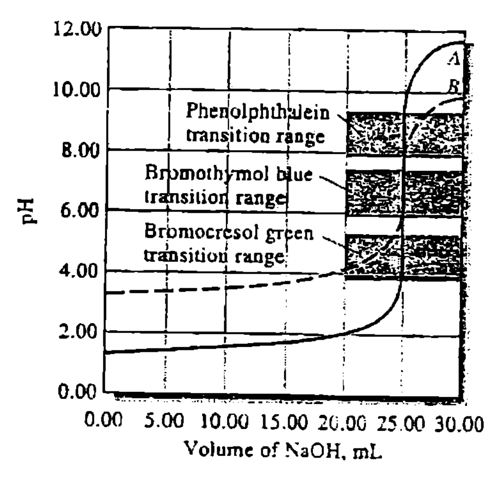
$$= \frac{(2.51 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})}{(50 + 25.1) \times 10^{-3}} = 133 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$\Rightarrow POH = -\log [OH^-] = 3.875$

$\Rightarrow PH = 14 - POH$

$= 14 - 3.875 = 10.12$

والرسمة التالية توضح شكل المنحنى الناتج عن معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.



## معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

## Titration for weak acid with strong base

سوف أرمز للحمض الضعيف بـــ (HA) والقاعـــدة القويـــة ســـتكون هنـــا (NaOH).

**at initial** **١) في البداية ($V_{NaOH}$=zero)**

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \sqrt{Ka \times [HA]}}$$



**Before equivilant point** **٢) قبل نقطة التكافؤ**

عندما تكون ($n_{NaOH} < n_{HA}$)

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \frac{Ka\,(n_{HA} - n_{NaOH})}{n_{NaOH}}}$$

**At equivilant point** **٣) عند نقطة التكافؤ**

عندما تكون ($n_{NaOH} = N_{HA}$)

$$\Rightarrow \boxed{[OH^-] = \sqrt{Kb \times \frac{n_{NaOH}}{V_{Tol}}}}$$

ونتذكر بأن

$$K_w = K_a \times K_b$$

ويجب أن تكون ($PH > 7$) هنا لأن تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة يعطي ملح قاعدي (Basic salt).

**٤) بعد نقطة التكافؤ** **After equivilant point**

عندما تكون $n_{HA} < n_{NaOH}$

$$\Rightarrow \quad [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HA}}{V_{Tot}}$$

***Example:***

Generate a curve got the titration of 50.00 mL of 0.1000 M acetic acid with 0.1000 M soldium hydroxide.

اصنع منحنى المعايرة لمحلول حمض الأسيتيك ($Ka=1.75 \times 10^{-5}$) بحجم (50.0 ml) وتركيز (0.10 M) مع محلول (NaOH) بتركيز 0.10 M ؟

***Solution:***

١) في البداية ($V_{NaOH}$=zero)

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ka \times [HA]} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

٢) قبل نقطة التكافؤ ($V_{NaOH}$= 5ml)

$$\Rightarrow n_{HA} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
$$n_{NaOH} = M \times V = 0.1 \times 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{HA} > n_{NaOH}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{Ka\,(n_{HA} - n_{NaOH})}{n_{NaOH}}$$
$$= \frac{1.75\times10^{-3}\,(15\times10^{-3}) - (5\times10^{-4})}{5\times10^{-4}} = 1.575\times10^{-4}\ M$$

$$\Rightarrow PH = 3.8$$

٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{NaOH}$=50 ml)

$n_{HA} = 5 \times 10^{-3}$ mol (ثابتة أثناء عملية المعايرة)

$n_{NaOH} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3}$ mol

$$\Rightarrow n_{HA} = n_{NaOH}$$

$$\Rightarrow \quad [OH^-] = \sqrt{Kb \times \frac{n_{NaOH}}{V_{Tol}}}$$

$$Kb = \frac{Kw}{Ka} = \frac{1\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}} = 5.71\times10^{-10}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{5.71\times10^{-10}\times\frac{5\times10^{-3}}{(50+50)\times10^{-3}}} = 5.34\times10^{-6}\ M$$

$\Rightarrow P_{OH} = 5.27$

$\Rightarrow PH = 14 - P_{OH} = 8.72$ (نلاحظ أن الجواب أكبر من 7)

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{NaOH}$=51 ml)

$n_{HA}=5 \times 10^{-3}$ mol

$n_{NaOH} = M \times V = 0.1 \times 51 \times 10^{-3} = 5.1 \times 10^{-3}$

$\Rightarrow n_{NaOH} > n_{HA}$

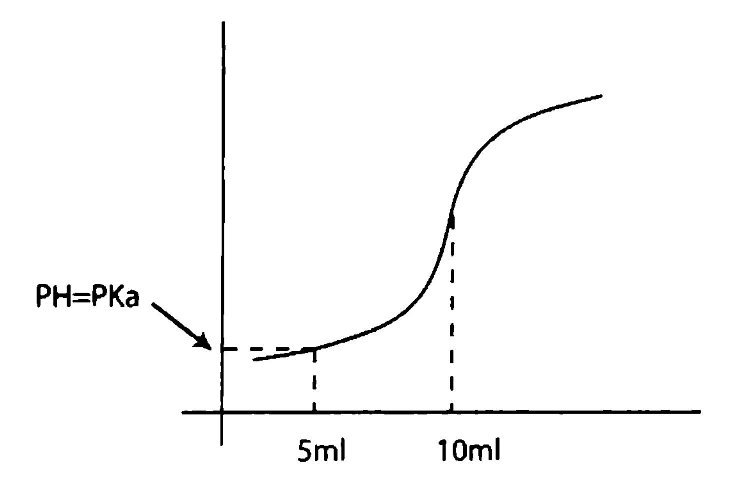
$$[OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HA}}{V_{Tot}} = \frac{(5.1\times10^{-3})-(5\times10^{-3})}{(50+50)\times10^{-3}} = 9.9\times10^{-4}\ M$$

$\Rightarrow P_{OH} = 3$

$\Rightarrow P_H = 11$

نلاحظ عزيزي الطالب إزدياداً في قيمة (PH) أثناء المعايرة وأكبر ما يكون عند نقطة التكافؤ.

❖ من خلال منحنى المعايرة لأي حمض ضعيف (weak acid) نـستطيع الحصول على قيمة (Ka) وذلك بأنه عند منتصف المسافة لنقطة التكافؤ (at half titration point) تكون عندها PH = Pka



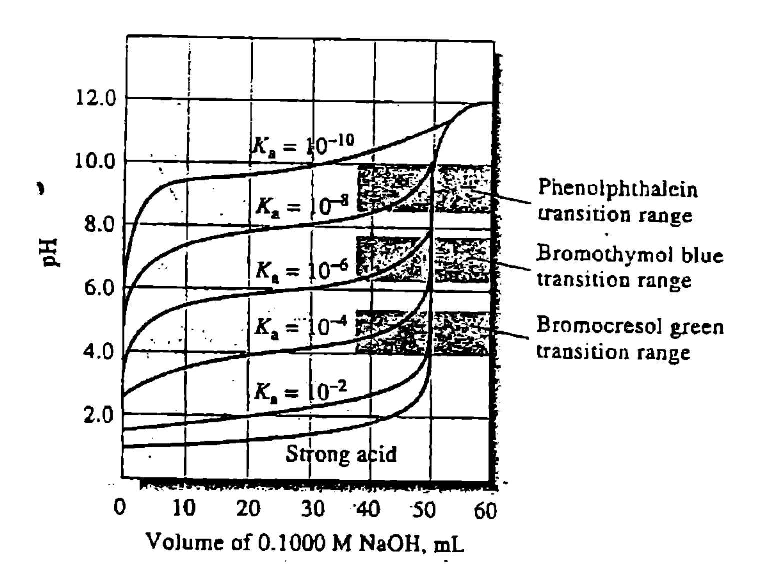

## عوامل تؤثر على منحنى المعايرة

## Factors affecting of titration curve

❖ ***The effect of concentration*** ***تأثير التركيز***

كلما زاد تركيز الحمض الضعيف [HA] أو القاعدة القوية [NaOH] كلمــا زادت القفزة (Jump) عند نقطة التكافؤ وبذلك تصبح المعايرة أفضل وأكثــر دقة.

Ka of HA ↑ ⇒ strength of HA ↑ ⇒ Jump ↑⇒ good titration




## معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي

## Titration for weak Base with strong acid

نستخدم نفس القوانين في معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية لكن بعكس هذه القوانين (( مثلاً بدل [NaOH] نضع [HCl] وبدل (HA) نضع ($A^-$) وبدل Ka نضع Kb وبدل [$H_3O^+$] نضع [$OH^-$] )) لتصبح كالتالي.

**At initial** ١) في البداية **($V_{HCl}$ = Zero)**

$$\Rightarrow \boxed{[OH^-] = \sqrt{Kb \times [A^-]}}$$

**٢) قبل نقطة التكافؤ** **Before equivalent point**

عندما يكون $n_{HCl} < n_{A^-}$

$$\Rightarrow \boxed{[OH^-] = \frac{Kb\,(n_{A^-} - n_{HCl})}{n_{HCl}}}$$

**٣) عند نقطة التكافؤ** **At equivalent point**

عندما تكون $n_{HCl} = n_{A^-}$

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \sqrt{Ka \times \frac{n_{HCl}}{V_{Tot}}}}$$

يجب ان تكون قيمة $(PH < 7)$ هنا لتكون ملح حامضي (Acidic Salt).

**٤) بعد نقطة التكافؤ** **after equivilant point**

عندما تكون $n_{A^-} > n_{HCl}$

$$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{A^-}}{V_{Tot}}}$$

وهذا السؤال يبين طريقة الحل بالتفصيل.

***Example:***

A 50.00 mL aliquot of 0.0500 M NaCN is titrated with 0.1000 M HCl. The reaction is:

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

محلول مائي من NaCN $(Kb=1.61 \times 10^{-5})$ بتركيز (0.050 M) وحجم (50.00 ml) تم معايرتها مع محلول (HCl) بتركيز (0.100 M)؟

***Solution:***

١) عند البداية (VHCl = 0)

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{Kb \times [A^-]}$$

$$= \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.05} = 8.97 \times 10^{-4}\ M$$

POH=3.05

$\Rightarrow$ PH = 14- 3.05 = 10.95

٢) قبل نقطة التكافؤ $(V_{HCl}=10\ ml)$

$\Rightarrow n_{A^-} = M \times V = 0.5 \times 50 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol

$n_{HCl} = M \times V = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{A^-} > n_{HCl}$

$$\Rightarrow \ [OH^-] = \frac{Kb \times (n_{A^-} - n_{HCl})}{n_{HCl}}$$

$$= \frac{1.61 \times 10^{-5} \ ((2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3}))}{1 \times 10^{-3}} = 2.41 \times 10^{-5} \ M$$

$POH = 4.62$

$PH = 9.38$

٣) عند نقطة التكافؤ (VHCl=25 ml)

$n_{A^-} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol (ثابتة طوال فترة المعايرة)

$n_{HCl} = M \times V = 0.1 \times 25 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{A^-} = n_{HCl}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ka \times \frac{n_{HCl}}{V_{Tot}}}$$

$$Ka = \frac{Kw}{Kb} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.61 \times 10^{-5}} = 6.21 \times 10^{-10}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{6.21 \times 10^{-10} \times \frac{2.5 \times 10^{-3}}{(50 + 25) \times 10^{-3}}} = 4.55 \times 10^{-5} \ M$$

$PH = 5.34$ أقل من ٧

٤) بعد نقطة التكافؤ (VHCl=26 ml)

$n_{A^-} = 2.5 \times 10^{-3}$ mol

$n_{HCl} = M \times V = 0.1 \times 26 \times 10^{-3} = 2.6 \times 10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{HCl} > n_{A^-}$

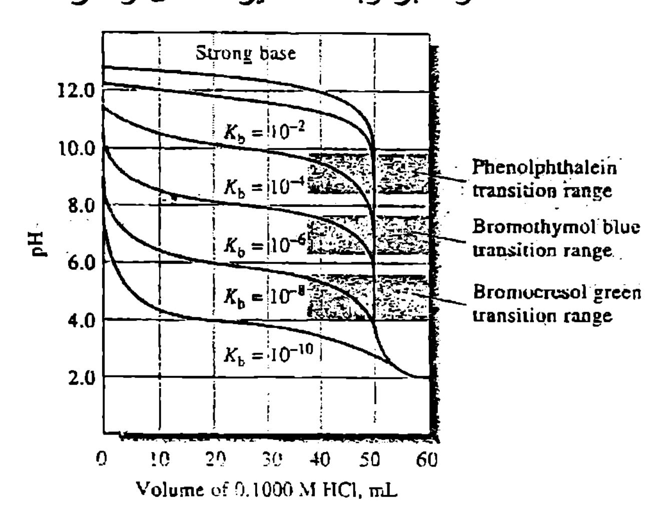
$$[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{A^-}}{V_{Tot}} = \frac{(2.6\times10^{-3})-(2.5\times10^{-3})}{(50+26)\times10^{-3}} = 1.32\times10^{-3}\ M$$

$\Rightarrow P_H = 2.88$

نلاحظ تناقص في قيمة PH ويكون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ.

**ملاحظة:**

كلما زادت Kb للقاعدة الضعيفة زادت قوتها وبذلك تصبح القفــزة (Jump) عند نقطة التكافؤ أكبر وبذلك معايرة أفضل وأكثر دقة.



## أسئلة عامة على الوحدة

**Nitrobenzene $C_6H_5NO_2$ (molar mass=123.11 g/mol), is quantitavely reduced to aniline C6H5NH2 with metallic tin (atomic mass=118.7 amu)**

$$3\,Sn + 2\,C_6H_5NO_2 + 12\,H + \longrightarrow 2\,C_6H_5NH_2 + 4\,H_2O + 3\,SN^{4+}$$

**A 0.507 g of impure nitrobenzene sample was treated with 1.044 g of tin. When the reaction was complete, the residual tin was found to weigh 0.338 g, calculate the percentage of nitrobenzene in the sample.**

a. 50.34% b. 64.78% c. 77.32%
d. 96.12% e. 17.57%

**The correct answer is (d)**

**The color change of a chemical indicator requires an over titration of 0.03 ml. encircle the correct statement:**

a. the error is an indeterminate error.
b. The error is called a proportional error.
c. The percent relative error when the volume of the titrant is 50.0 ml is equal to 0.06%
d. The error is considered a gross error
e. All of the above

**The correct answer is (c)**

**Calculation the mass of $CO_2$ (fw=44.00 g/mol) that is evolved from a 1.204-g sample that is 36.0% $MgCO_3$ (fw=84.00 g/mol) . $CO_2$ is evolved upon treatment of $MgCO_3$ with an acid.**

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

a. 1.021 g b. 0.677g c. 0.521g d. 0.352g e. 0.227g

**<u>The correct answer is (e)</u>**

***Solution:***

$$m_{MgCO_3} = \frac{36}{100} \times 1.204 = 0.4334\,g$$

$$\Rightarrow n_{MgCO_3} = \frac{m}{Mw} = \frac{0.4334}{84} = 5.16 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_3^{-2}} = n_{MgCO_3} = 5.16 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{CO_2} = n \times Mw = 5.16 \times 10^{-3} \times 44 = 0.227\,g$$

**Nitrobenzene, $C_6H_5NO_2$ (fw= 123.11 g/mol) is quantitatively reduced to aniline $C_6H_5NH_2$ with metallic tin (molar mass=118.710 g/mol)**

$$3\,Sn_{(s)} + 2C_6H_5NO_2 + 12\,H^+ \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O + 3Sn^{4+}$$

**A 0.5078 –g sample of impure nitrobenzene was treated with 1.044g of tin. When reaction was complete, the**

**residual tin was found to weigh 0.388 g. Calculate the percentage of nitrobenzene in the sample.**

a. 37.50% b. 50.8% c.72.0% **d. 96.12%** e. 98.7%

**The correct answer is (d)**

***Solution:***

$$m_{Sn} = m_{Sn} - m_{Sn}$$

المتفاعلة الكلية الزائدة

$$= 1.044 - 0.338 = 0.706 \text{ g}$$

$$\Rightarrow n_{Sn} = \frac{m}{Mw} = \frac{0.706}{118.71} = 5.947 \times 10^{-3}$$

$$3 \text{ mol of Sn} \longrightarrow 2 \text{ mol } C_6H_5NO_2$$

$$5.947 \times 10^{-3} \text{ mol of Sn} \longrightarrow X \text{ mol } C_6H_5NO_2$$

$$\Rightarrow n_{C_6H_5NO_2} = 3.965 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow M_{C_6H_5NO_2} = n \times Mw$$

$$= 3.965 \times 10^{-3} \times 123.11 = 0.488 \text{ g}$$

$$\% C_6H_5NO_2 = \frac{m_{C_6H_5NO_2}}{m_{sample}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.488}{0.5078} \times 100\% = 96.12\%$$

**Titration of 50.00 ml of 0.05251 M $Na_2C_2O_4$ required 38.71 ml. of a potassium permanganate solution:**

**$2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2M_2^+ + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$**

**Calculate the molarity of KMnO4 solution**

a. 0.02713 M b. 0.2829M c. 1.051 M
d. 0.5000M e.0.3276 M

**The correct answer is (a)**

***Solution:***

$$\Rightarrow n_{H_2C_2O_4} = M \times V = 0.05251 \times 50 \times 10^{-3} = 2.63 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$5\ \text{mol of}\ H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ \text{mol}\ KMnO_4$$

$$2.63 \times 10^{-3}\ \text{mol of}\ H_2C_2O_4 \longrightarrow X\ \text{mol}\ KMnO_4$$

$$\Rightarrow n_{KMnO_4} = 1.05 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$[KMnO_4] = \frac{n}{V} = \frac{1.05 \times 10^{-3}}{38.71 \times 10^{-3}} = 0.02713\ \text{M}$$

**You are going to titrate 0.10 M pyridine ($pK_b = 9$) with 0.1 M HCl. Which of the following indicators is best to use?**

a) Creasol red, transition range pH 1 - 2.
b) Methyl red, transition range pH 4.5 - 5.5.
c) Methyl orange, transition range pH 3 - 4.
d) Bromothymol blue, transition range pH 6 - 7.
e) Phenolphthalein, transition range pH 8 - 9.5.

**The correct answer is (c)**

***Solution:***

نحسب PH عند نقطة التكافؤ لتحديد الكاشف المناسب.

بما أن كل من $[A^-]$ و $[HCl]$ لهم نفس التركيز:

⇐ يجب أن يكون لهم نفس الحجم.

⇐ الحجم عند هذه النقطة سيتضاعف.

⇐ $[A^-]$ عند نقطة التكافؤ سيتحول بشكل كلي إلى $[HA]$

$$[HA] = \frac{[A^-]}{2} = \frac{0.1}{2} = 0.05\,M$$

$$PK_b = 9$$

$$\Rightarrow pKa = 14 - 9$$

$$\Rightarrow Ka = \text{anti log} - 5 = 1 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ka \times [HA]}$$

$$= \sqrt{1 \times 10^{-5} \times [0.05]} = 7.07 \times 10^{-4}$$

$$PH = 3.15$$

لذلك يحب أن نختار كاشف يكون 3.15 من ضمن مدى هذا الكاشف.

**Calculate the pH that results from addition of 40.00 mL of 0.200 M NaOH in the titration of 50.00 mL of 0.100 M acetic acid ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).**

a) 3.48 b) 12.52 c) 8.40 d) 9.67 e) 7.00

**The correct answer is (b)**

***Solution:***

❖ هذا السؤال يمثل معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

❖ لابد من حساب عدد مولات كل من (HA) و (NaOH) لتحديد موقعنا في المعايرة.

$n_{HA} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3}$ mol
$n_{NaOH} = M \times V = 0.2 \times 40 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3}$ mol
$\Rightarrow$ nNaOH > nHA

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HA}}{V_{Tot}}$$

$$= \frac{(8 \times 10^{-3}) - (5 \times 10^{-3})}{(40 + 50) \times 10^{-3}} = 0.033\ M$$

$P_{OH} = 1.477$
PH = 12.52

**A rock sample was digested in acidic medium to determine its chloride ($Cl^-$) content. Which indicator you choose for this titration:**

a) $K_2CrO_4$. b) Flourescein c) methylred
d) Back-titration using Fajan's indicator.
e) back-titration using $Fe^{3+}$.

**<u>The correct answer is (e)</u>**

**A sample of sandstone consists of silica, $SiO_2$ and Calcite $CaCO_3$ only. When sandstone is heated, calcium carbonate $CaCO_3$ ($100 gmol^{-1}$) decomposes in CaO (56.0 $gmol^{-1}$) and $CO_2$(g) ($44 gmol^{-1}$)**

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO + CO_{2(g)}$$

**What is the percentage silica if 21,8 mg of the rock yields 4.01 mg carbon dioxide.**

a. 9.11 (%)
b. 58.19 (%)
c. 41.79 (%)
d. 21.8 (%)
e. 12.69 (%)

**<u>The correct answer is (b)</u>**

**The phosphorus in a 0.3724 g sample was precipitated as the slightly soluble $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$. this precipitate was filtered, washed, and then redissolved in acid. Treatment of the resulting solution with an excess $Pb^{2+}$ resulted in the formation of 2.7346 g $PbMoO_4$ (367.14 $mol^{-1}$). Express the result as percent $P_4O_{10}$ (284 $gmol^{-1}$).**

a. 1.63
b. 34.62
c. 16.34
d. 11.83
e. 4.407

**The correct answer is (d)**

**Exactly 35.0 ml of a 0.2340 M solution of $Na_2PO_4$ (419 g/mol) were mixed with 60.0 ml of 0.5151 M $AgNO_3$ Encircle the correct answer**

a. the mass of solid $Ag_3PO_4$ formed is 4.323 g
b. the analytical concentration of $AgNO_3$ reagent is 0.07 M
c. the two reactants were consumed completely
d. none of the above statements were correct.

**The correct answer is (b)**

للتواصل مع المؤلف
0795306216

# الخاتمـــــة

بعد مروركم في هذا الفصل الصعب وتعقيدات الكيمياء التحليلية من أرقام ومعادلات، أرجو أن تكون الغاية قد تحققت والنفوس اطمئنت وتحولت فيه الكيمياء التحليلية من إمتحان صعب إلى عتبة تنقلنا إلى مواد أخرى.

والحمد لله رب العالمين

الأستاذ عمر جبر حلوة.

## المراجع:


- ❖ **Analatyical Chemistry Skooj**